Ausgegeben am 17. August 1956

Band 148 September 1956 Heft 3

KOLLOID ZEITSCHRIFT

ZEITSCHRIFT FÜR REINE UND ANGEWANDTE KOLLOIDWISSENSCHAFT
EINSCHLIESSLICH DER MAKROMOLEKULAREN SUBSTANZEN

Organ für die Veröffentlichungen der Kolloid-Gesellschaft. Zur Zeit vereinigt mit den **Kolloid-Beiheften**

Herausgegeben von

F. HORST MÜLLER MARBURG/LAHN
JOACHIM STAUFF FRANKFURT/MAIN

Patentteil: **J. REITSTÖTTER,** München

UNIVERSITY OF HAWAII LIBRARY SEP 27

INHALT

Originalarbeiten

Watson, John H. L. and Michael W. Freeman (Detroit, Mich., USA), The Fine Structure of Submicron Iron Particles (With 13 figures and 1 table) 127

From the Department of Chemistry, Agra College Agra (India)

Bhattacharya, Amal K., Viscosity Changes During the Slow Coagulation of Ferric Hydroxide Sol and the Verification of the New Equation, Connecting the Electrolyte Concentration and Time of Coagulation (with 5 figures in 10 details) . 136

From the Department of Chemistry, Agra College Agra (India)

Bhattacharya, Amal K. and Ram Kumar, The Relation Between the Time of Coagulation and Elektrolyte Concentration (With 7 figures and 1 table) . . . 140

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Martin Luther-Universität Halle-Wittenberg

Steffens, H. und F. Sauerwald, Über die Messung der Schmelzviskosität von Hochpolymeren, insbesondere Polyamiden im Kapillarviskosimeter (Viskositätsmessungen X) (mit 5 Abb. und 1 Tab.) . 144

Aus dem Laboratorium für Kunststoffe der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin

Kästner, S. und K. Altenburg, Zur Theorie des Abbaus von Kettenmolekülen II. Über einige zweckmäßige Bedingungen bei experimentellen Untersuchungen (mit 1 Abb. in 12 Einzeldarstellungen und 1 Tab.) 150

Aus dem Pilot Laboratorium, Hiratsuka-Kanagawa (Japan) und der Toho Universität, Narashino-Chiba (Japan)

Katsurai, T. und A. Kitahara, Betrachtungen über die durch Autoklavierung verursachten hydrothermalen Vorgänge 155

Aus dem Institut für Ernährungsforschung, Potsdam Rehbrücke

Ulmann, M. und B. Wendt, Über die Veränderlichkeit der Stärke unter der Einwirkung von Zellulose, speziell Baumwolle (mit 2 Abb. und 9 Tab.) 157

Fortsetzung siehe 2. Umschlagseite

VERLAG VON DR. DIETRICH STEINKOPFF · DARMSTADT

Mit 49 Abbildungen in 76 Einzeldarstellungen und 14 Tabellen

Postverlagsort: Darmstadt

HELLMA Glastechnische Werkstätten
G · M · B · H · MÜLLHEIM (BADEN)

Spezialität **Küvetten** jeder Art, säurebeständig verschmolzen, in höchster Präzision, aus Glas, Spezialgläser und Quarzglas, für Photo- und Spektrophotometrie, sowie verwandte Gebiete

Einbanddecken

für Kolloid-Zeitschrift
in Ganzleinen mit Präge für die Bände 146 und 147 (jeweils 2 Bände für einen Einband)

sind lieferbar

Preis DM 3,50
zuzüglich Portospesen

Verlag von Dr. Dietrich Steinkopff
Darmstadt · Holzhofallee 35

INHALT (Fortsetzung)

Aus dem Institut für technische Physik der Technischen Hochschule Darmstadt

Kaiser, Rudolf, Über das UR-Spektrum von Hochdruck-, Niederdruck- und elektronenbestrahltem Polyäthylen (mit 8 Abb. in 14 Einzeldarstellungen und 1 Tab.) 168

Wissenschaftliche Kurzberichte

Aus dem Scientific Research Institute, Ltd., Hongo, Tokyo (Japan)

Yamaguchi, Shigeto, Zur Untersuchung des Klebemittels mit Elektronenbeugung 174

Tagungsberichte

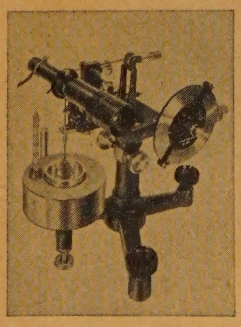
Acker, L. Getreidechemiker-Tagung der Arbeitsgemeinschaft Getreideforschung vom 5.–7. Juni in Detmold 174

Gruner, E., Hauptversammlung der Deutschen Keramischen Gesellschaft vom 15. bis 17. Juni in Wiesbaden 175

Buchbesprechungen 176

Zur Besprechung eingegangene Bücher . . 177

Referate 178



Interfacial-Tensiometer nach Lecomte du Noüy

KRÜSS

Mikro-Photometer
Monochromatoren
Spektrographen
Spektroskope
Kolorimeter
Tensiometer
Photometer

A. KRÜSS
HAMBURG 39a

Gesucht werden:

Kolloid-Zeitschrift
Bände 16, 79, 81, 82, 86, 89–95, 99, 100, 109,
135 (evtl. nur Heft 1),
140 (evtl. nur Heft 2–3)

Kolloid-Beihefte
Bände 7, 51–54

Angebote erbeten an:

Verlag Dr. Dietrich Steinkopff
Darmstadt · Holzhofallee 35

KOLLOID-ZEITSCHRIFT
zur Zeit vereinigt mit den Kolloid-Beiheften
Band 148 September 1956 Heft 3

The Fine Structure of Submicron Iron Particles*)

By John H. L. Watson[1]) and *Michael W. Freeman*[2]) *(Detroit, Mich., USA)*

With 13 figures in 26 details and 1 table (Eingegangen am 17. Oktober 1955)

It is the purpose of this paper to describe the structures observed by detailed study of highly resolved electron micrographs of a series of in-process specimens of submicron iron materials, produced electrolytically in a continuous, controlled process. Many of the samples are strongly dendritic, others less strongly so: many of them have particles approaching the forms of rods or needles, still others occur as distributions of single, cubic particles. The shapes and sizes of the particles are controlled and predictable and are varied from sample to sample by adjustment of the manufacturing conditions. In general, although the predominant form is obvious in any sample, any one sample may not be a single dispersion of particle types but may have dendrites, rods and/or particles. The electron microscope sample preparation produces representative, reproducible specimens.

Figure 1 illustrates the single-particle type of iron colloid. These iron particles might find their best application in medicine. In this particular specimen these particles had a mean diameter of 900 A. U. and a standard deviation of 420 A. U. Wherever two dimensions were detectable, the ratio of the sides averaged about 1.25. It is usual to find in electron microscopy that crystals are rounded either inherently or by the action upon them of the electron illumination. The present studies are no exception but a sufficient number of squared or hexagonal particles with straightened edges are seen (arrows) to conclude that these particles are

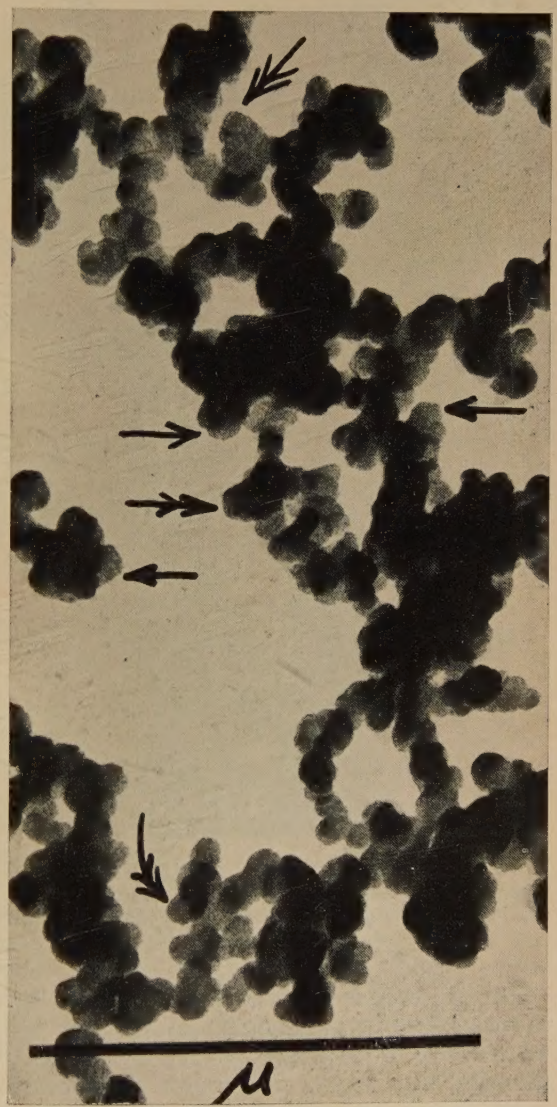


Fig. 1. Illustrates the finely divided type of iron colloid, × 60,000. At the single arrows are particles giving evidence of "hexagonal" or "square" shape. At the double arrows are those which evidence laminar structure

*) The U.S. Navy Department, Bureau of Aeronautics, Industrial Planning Division, is credited with the development and sponsoring of the process for producing these fine powdered irons under contract No a (S) 52–792 C and NO a (S) 54–5190.

Presented in part before the Conference and Exhibit on Magnetism and Magnetic Materials held at Pittsburgh, Pennsylvania, June 14, 15 and 16, 1955 and before the annual meeting of the Electron Microscope Society of America, held at State College, Pennsylvania, October 1955; abstract, J. App. Phys. **26**, 1391 (1955).

[1]) The Physics Department, Edsel B. Ford Institute for Medical Research, Henry Ford Hospital, Detroit 2, Michigan (USA).

[2]) The M. W. Freeman Company, Detroit, Michigan (USA).

single cubes. At some locations marked by double arrows, a laminar structure is seen with about 20 to 25 A. U. between layers and layers about 40 to 50 A. U. thick. Distances were measured by the chromium shadow cast technique at *arctan* 0.3.

Fig. 2. Shows a typical dendrite from a highly dendritic specimen, × 100,000. The arrangement of crystals within the fibers and the structures at the tips of the rods are shown

The impression must not be left that the particle sizes in particulate samples are always of the order given above. For example, recently, in samples not shown here, there were dispersions of single particles with diameters less than 100 A. U. Again, according to manufacturing conditions these particles occurred with or without accompanying dendritic structures.

Examples of strongly dendritic samples are represented in figures 2 and 3 wherein there are dendrite fragments with a strong, central stem and many well-formed characteristic side branches. Material of this type would be useful wherever strength

Fig. 3. A dendrite from the same sample as Fig. 2, × 100,000. The arrangement of crystals in side and main branches is illustrated

and size of dendrite were desirable qualities. Figure 2 was studied in a series of prints at a variety of photographic densities at × 100,000 in order to record the observations which follow. It is felt that these observations are general for the dendrites. From observations of such high resolution micrographs, (30 to 50 A. U.) conclusions were drawn as to how the crystallites in the fibers were arranged with respect to each other, and the same observations seemed to be true of both major and minor branches. In both figures 2 and 3 the main stem appears to be an arrangement of single cubes lying in single file. Wherever this does not seem to be true, there is evidence for two fibers overlapping or for minor fibers superimposed on the main stem in the projected plane of the micrographs. In the strongly dendritic samples these crystals which compose the main stem are usually seen easily. Obviously they must touch or be connected somehow but their discrete nature is clearly shown.

Toward the tip of one of the fibers in

figure 2 the crystals of the main stem become smaller and the fiber tapers to a single cubic crystal with 100 A. U. side. A constant main stem diameter is achieved in the fibers in this figure at about 0.4 microns of length with an average thickness of about 500 A.U. It appears that these dendrites grow by adding crystals to their tip, and by increasing the sizes everywhere of crystals already formed. The side branches develop similarly.

In figure 3 is a dendritic fragment with crystals separated for study both in the main stem and in the side branches. A triangular arrangement of crystals is noted at certain locations in the main stem. These are composed of cubes oriented so as to appear triangular in the projection plane of the micrograph. The side branches appear to originate from them. The branches are thicker toward their centers and taper toward their base and tip, appearing to be attached to the main stem in a rather fragile way. Presumably the "nutrient" material in the mother liquor is more-or-less exhausted close to the main stem, and is more plentiful further from it. In dendrites, generally, examples of three shapes are encountered, (1) where the side branches are longer at one end than another, (2) where they are longer at the center and taper toward both ends or (3) where the side branches have a fairly constant length along the main stem.

Many of the specimens were studied stereoscopically (1) and it was discovered that the main stem and the side branches were not in the same plane. From normal electron micrographs, which are a projection into a plane, the side branches are seen to make an angle less than 90° with the main stem and to slope toward the tip of the dendrite. In addition it is seen stereoscopically, figure 4, that the side branches grow out from the main stem to form a "V" with an angle of about 90° between them, and unexpectedly they both grow out from the same side of the main stem. Further, it can be seen that the tiny side branches follow the same pattern. Evidence for the non planar nature of the dendrite is seen also from considerations of electron scattering and image intensities over the surfaces of the dendrites in the micrographs. Unless the dendrites falls in the position of a tent, supported by the tips of its side branches, one side is almost always observed to have shorter branches and to be more opaque electron optically. This is to be expected if the dendrites are lying in their most stable position with one row of branches flat on the supporting film and the other approximately perpendicular to it, to present an effectively thicker target. There have been very few occurrences where shadowing angle and dendrite position were coincidently such as to demonstrate the three dimensional nature of the dendrite. Figure 5 is one such

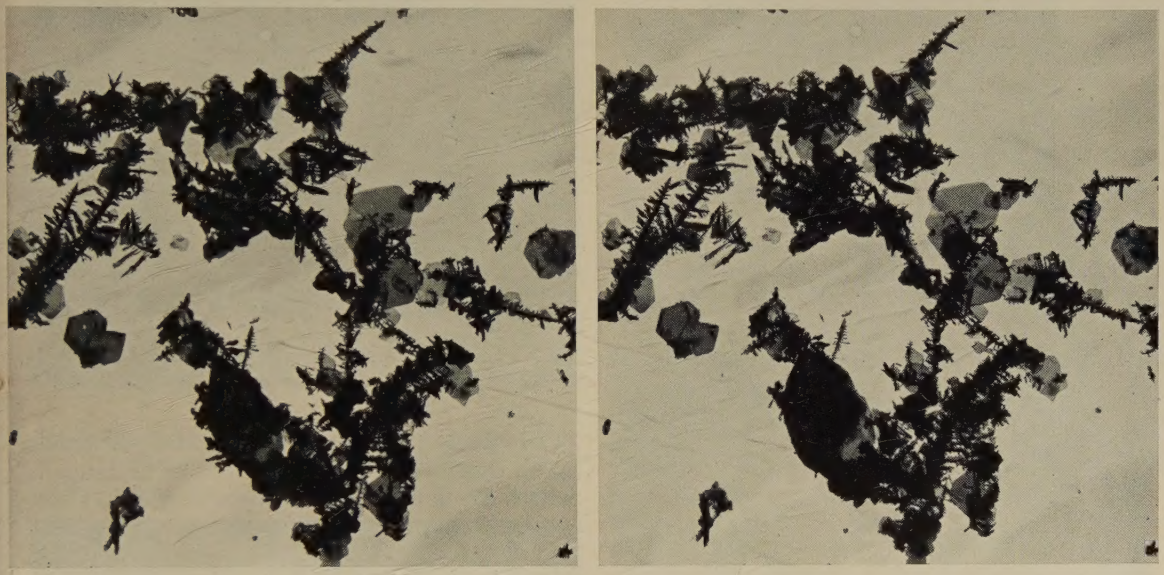


Fig. 4. A stereoscopic pair illustrating the "V" connection of the minor with the main branches; also illustrates the tremendous depth in the samples and the impracticability of measuring heights here by shadow casting

illustration, where the dendrite is supported by tips of the side branches and the chromium is able to deposit underneath.

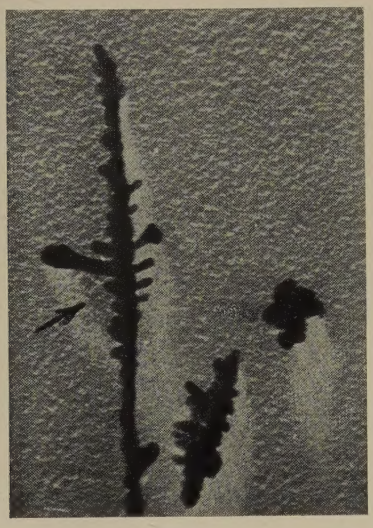


Fig. 5. A shadow cast specimen, arctan 0.26 with chromium, illustrating the "V" arrangement of the side branches of the dendrite. × 62,000

Fig. 6. Illustrates specimens of weaker but still predominantly dendritic nature. × 20,000

Figure 6 shows a sample where conditions have been such as to give a weaker but still pronouncedly dendritic habit. Usually as the dendritic habit weakens the single dendrites become shorter, the side branches become more irregular in length and spacing and shorter, the main stem becomes more monolithic, and there is more platelet material associated with the dendrite.

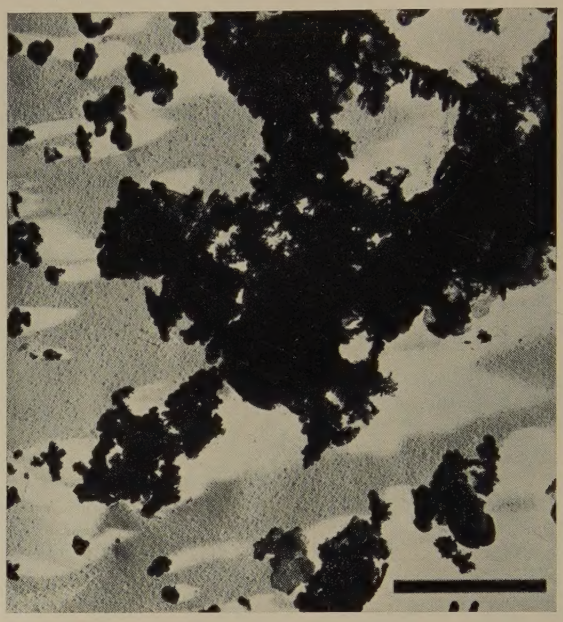


Fig. 7. Illustrates specimen where the dendritic habit is giving way to a fine particulate nature. × 20,000

In further elimination of the dendritic habit samples may be produced as in figure 7, which are dendritic but where single particles are becoming more predominant: or the dendrites may merely become smaller with even sparser side branches until the dendrite may be described as serrated rods, as in figure 8. In samples having serrated rods both the central stem and the side branches are more continuous, approaching monolithic, and no longer demonstrate single crystals as easily. By using a series of photographic densities it is still possible to see that the continuity along the stem and branches is still not complete and that there is an inherent beading. Figures 6, 7, 8, 9 and 10 are all reproduced at the same magnification for comparative purposes.

Figures 9 and 10 are representative of dendrites which are approaching a condition of rods or needles. The side branches are still often present but are even further reduced in length and regularity and some rods occur which possess no side branches. Rods without branches are measured with ratios of length to width as large as 44 and as small as 8. Materials of this type are valuable for magnetic purposes.

Figure 11 shows several fields from a sample composed predominantly of rods and needles. In this figure and in figure 12 it is seen that the nodular side arms of the well-formed dendrites have become platelet in nature in many of the rods and that they and the main stem are more monolithic. Some platelet nature of the side branches is observed in dendrites of all types but in those of the serrated rod or needle types the platelets are seen everywhere. In figure 11 A there is a monolithic rod wherein the individual crystals build up so that the projection is an undulating or saw-shaped thing with the

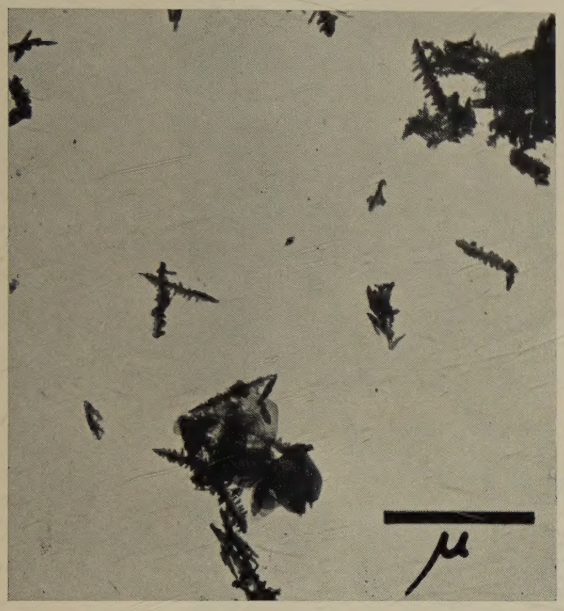


Fig. 8. Illustrates specimen where the dendrites are becoming serrated rods. × 20,000

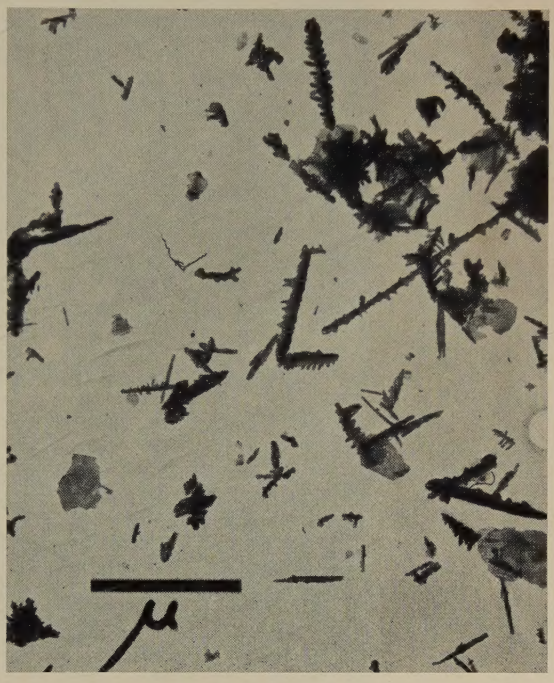


Fig. 10. Illustrates a further approach toward the needle shaped dendrites. Some serrated rods are present

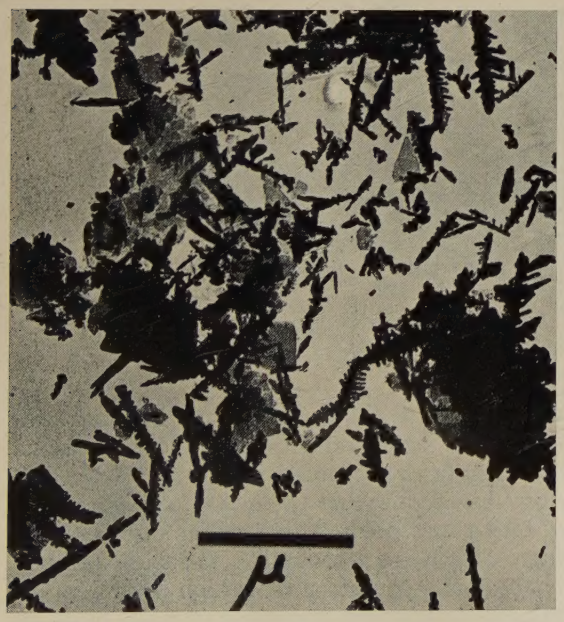


Fig. 9. Illustrates specimen where the serrated rods or needle shaped dendrites are becoming more predominant. × 20,000

teeth meeting at an angle of approximately 135°. This appearance is often observed in the needles and may be explained by assuming that it is a result of a projection of a line of cubes lying at an angle to the supporting film, with flat faces together and slightly stepped. Figure 11 B illustrates further the fragile attachment of side arms with the main stem of the dendrite. Figure 11 C shows a typical nodular rod where the central stem is quite monolithic and the side branches are monolithic and platelet. Figure 11 D shows a particularly long needle, 600 A. U. thick with small platelet nodules along its sides.

In figure 12 several examples of interesting fragments are shown in a serrated rod-needle sample. At *A* is a central stem composed of a row of tiny crystals. There are several well developed side arms which, on close examination of their juncture with the main stem, seem to grow forward initially before zagging abruptly back again. The side

branches in this fragment appear to be twining. At *B* is a short fragment with platelet side branches, laminated with layers about 25 A. U. thick. Similar laminations are seen in *E*, *F* and *G*. It may be more than coincidental that not more than three laminations were observed anywhere. At *C* is seen a short serrated rod whose main stem is composed of a line of crystals about 450 A. U. long. At *D* is a serrated rod with very short platelet side branches. In view of the X-ray diffraction results to be quoted, one is tempted to say that the platelet structure is oxide and that the cubic, more opaque material is the iron. The fact of a strict agreement between observation of platelet material by electron microscopy and identification of oxide by X-ray diffraction supports this.

The relatively large platelet material in the background of some micrographs is often quite abundant and is probably from the mother liquor. It is an interesting material in its own right and a number of observations concerning it are given in figure 13. Unshadowed in *A*, a rather thick platelet bears lines of electron reflection intensities over its surface which are parallel to the sides of the hexagonal crystal, and which indicate an inherent structure, probably of rods, built up parallel to the edges. At *B* a thick platelet, chromium shadowed, presents a pebbly, unoriented appearance over its flat surface.

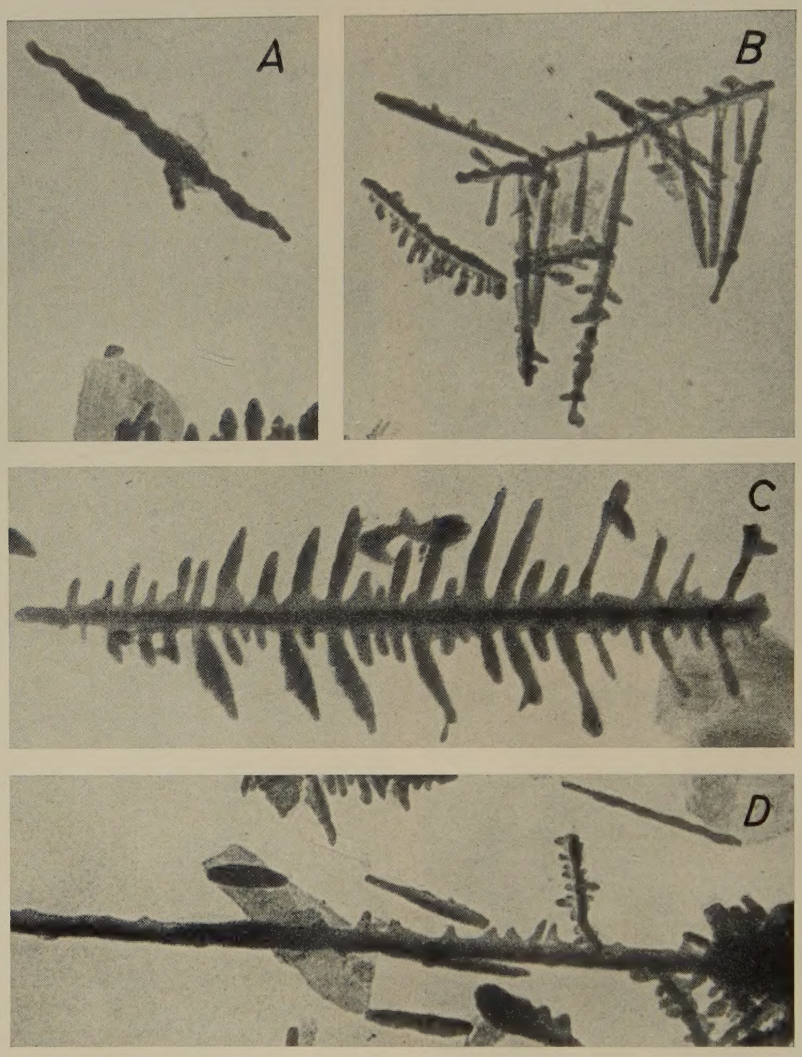


Fig. 11. Dendritic structures in an unshadowed sample of serrated rods and needles. × 65,000

This platelet also demonstrates a laminar structure with layers about 35 A. U. thick. Thinner, less mature crystals of the same type are shown in *C* and *D* where the stuff of the crystal is building up along rod-like

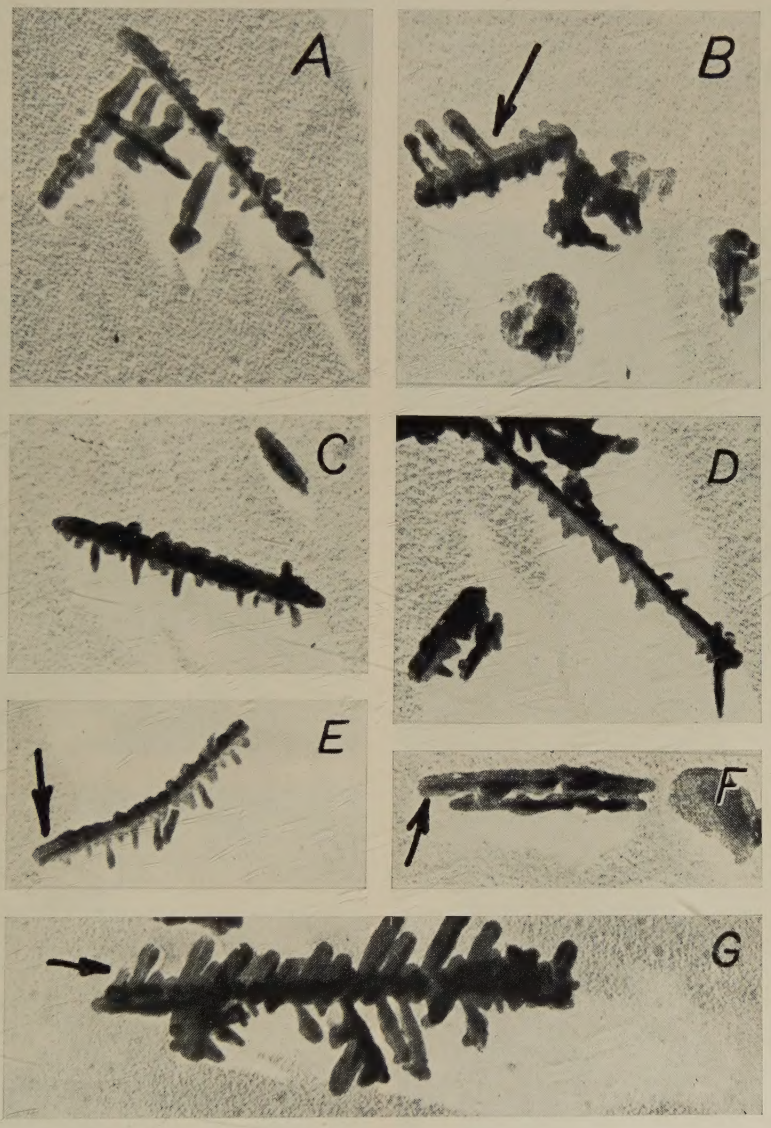


Fig. 12. Chromium shadowed fragments of dendrites at × 65,000 to show fine structures. Laminations are seen at the arrows

areas parallel to the hexagonal outlines already formed. In *D*, at the corners of the hexagon, rods are growing out, in what is probably the next stage of growth of the platelet. The electron microscopy of early crystal growths is illustrated also in aluminum oxide trihydrates (2) and in other materials, notably tungsten trioxide (3). In electron microscopy of these materials a tendency is noted for particulates of a background material (gel) to orient into a recognizable geometry.

Table 1 gives X-ray diffraction identification of substances in the micrographs. The identification means only that the sample was composed predominantly of the substances noted. Impurities, or trace amounts (less than 5 or 10 percent) are commonly not expected to produce lines by X-ray diffraction, and are not precluded by this testing. Wherever pure iron was identified it was always the alpha type and the oxide was always some form of Fe_2O_3. It was noted

Table 1

X-ray diffraction identification of samples shown in the figures, predominant substance given first

Sample No.	Figure No.	Identification
1	2 and 3	α-Fe + γ-Fe_2O_3
1P	1	γ-Fe_2O_3 + α-Fe
3T	4 and 13ABC	α-Fe + unidentified form of Fe_2O_3
4T	5, 8 and 12	α-Fe + $Fe_2O_3 \cdot H_2O$
5K	6 and 13D	α-Fe + β $Fe_2O_3 \cdot H_2O$
6JJ	10	Not examined
7JJ	9	Not examined
8JJ	11	Not examined
10S	7	α-Fe + $Fe_2O_3 \cdot H_2O$

above that there was a correlation between observation of platelet material by microscopy and determination of oxide by diffraction. Thus where sample 1 P was mostly platelet with some opaque, cubic structures, figure 1, the identification gave mostly γ-Fe_2O_3 with a trace of alpha iron. Sample 1, figures 2 and 3, was strongly dendritic with small traces only of platelets by microscopy. Samples 3 T, figure 4, 4 T, figure 5, 5 K, figure 6, and 10 S, figure 7, were each very dendritic with large numbers of hexagonal

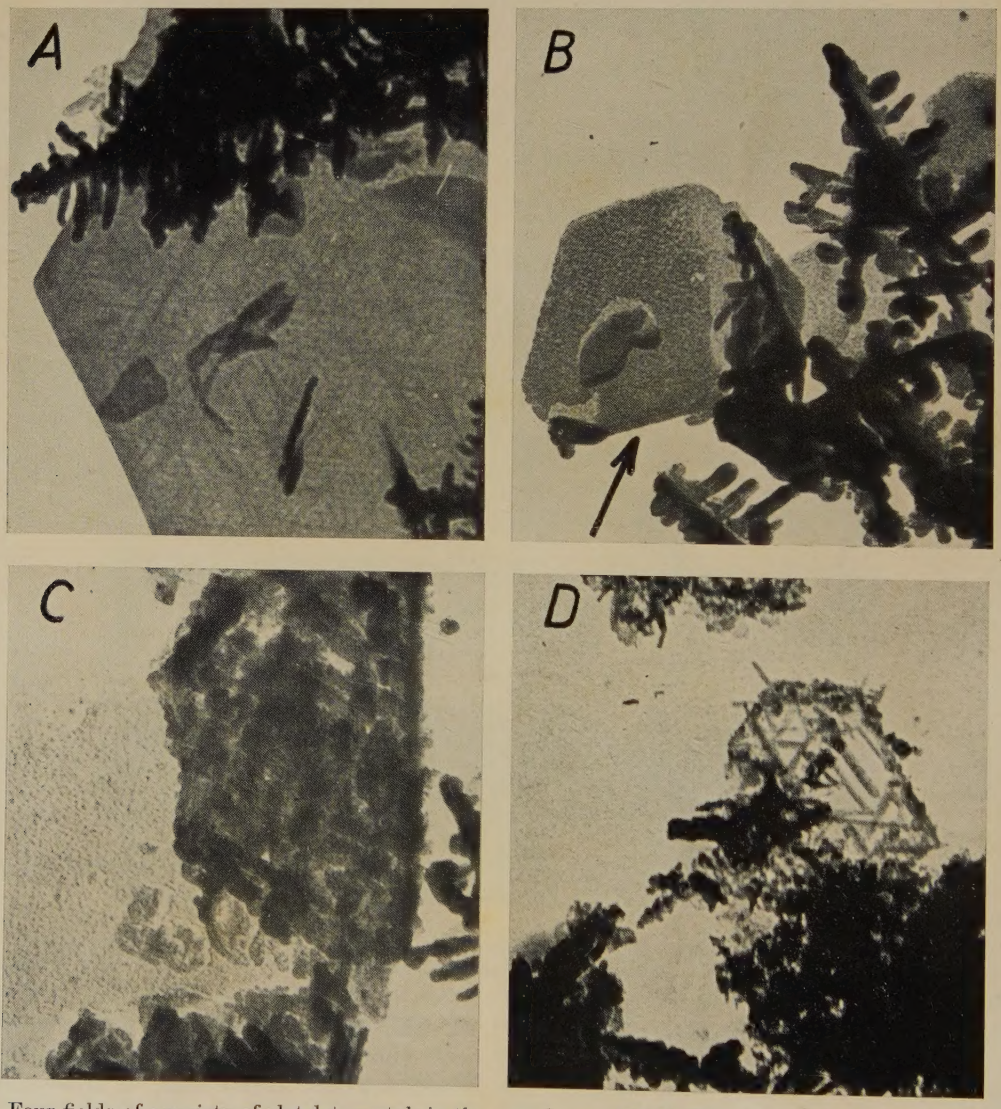


Fig. 13. Four fields of a variety of platelet crystals in the samples, × 65,000. The shapes are hexagonal (*A*) shows a large unshadowed crystal over whose surface are lines of intensity corresponding to electron reflections along directions parallel to the sides of the hexagon. (*B*) shows a thick chromium shadowed platelet wherein evidence for inherent structure within the crystal is masked by the pebbly nature of the chromium. At the arrow there is evidence for at least three layers in a laminated structure. (*C*) shows a fragment of a hexagon in which the periphery has already been laid down and is quite electron opaque, but the central parts are not yet homogeneous, possessing structures running parallel to the sides. (*D*) shows an even earlier form wherein the periphery is laid down and the interior is beginning to fill in with rods parallel the sides

platelets and with platelet material associated in lesser amounts with the dendrites. Samples 7 J J and 6 J J were not studied by diffraction. It is noted that a variety of forms of the Fe_2O_3 occur in the materials.

The electron microscopy was done at an original magnification of 4000 to 6000 times. Prints for preliminary study were made at × 20,000 and selected fields for high resolution observations were prepared at × 100,000. The samples were received in benzene suspension. These were dried on a glass slide and chopped briefly to secure a uniform material. Another slide was rubbed lightly over this and the electron microscope specimens were taken from appropriate areas by placing prepared grids film side down upon them. Supporting films were of Formvar. An objective diaphragm of 25 μ was used throughout. It is important that the iron particles adhere to the film side only of the supporting grid and that the grid be placed in the object holder film side up, so that the iron particles cannot be drawn down into the column of the objective by the magnetic fields inherently present. The preparation method gave reproducible dispersions of the materials but did not break up aggregates easily. Samples were shadow cast on occasion at arctan 0.3 with chromium by the usual methods. A very thin chromium deposit must be used in order not to obscure the structures. In general, the background shadows are unimportant but shadows over the dendrites may be very useful in raising contrast and demonstrating structures, for example, the laminar structure is more easily seen in shadowed pictures. Stereoscopic electron microscopy was done by the usual methods. No effects of electrons upon these materials were noted. There was no melting or evaporation at even cross-over intensities. Considering the magnetic properties of the substances it is surprising that they do not affect the beam to some extent but if such influences exist they are not of sufficient magnitude to give noticeable results under the experimental conditions.

For X-ray diffraction the samples were funnelled into Lindemann glass tubes and packed by shock until a uniform homogeneous mounting was achieved. These were examined using cobalt radiation at 35 KV, and 10 mA for a 10 hour exposure.

Selected samples of colloidal iron with the properties of that shown in figure 8 were made with intrinsic coersive force measured as high as 1650 oersteds.

Note by authors, added in proof.

Recent studies using the technique of electron stereoscopy of carbon replicas indicate that additional structures are present in these elongated magnetic single-domains and dendrites of alpha iron. These structures were unsuspected at the time this manuscript was written and will be reported separately in detail. They involve concepts regarding the three dimensional properties of the material and its monolithicity. Briefly, there is now strong evidence, that at least a third secondary exists; that the presence of third secondaries accounts in part for structures observed in the primaries; and that the primary, secondary and other stems are more monolithic than was at first thought to be the case.

Summary

High resolution electron micrographs are shown of samples of colloidal alpha iron. According to the conditions of manufacture the samples occur as (1) large, well-formed dendrites, (2) shorter, more fragile dendrites, (3) serrated rods, (4) needles and (5) cubic particulates. The central stem is a line-up of single cubic crystals. Representative dimensions are given for the various measurable units. A fine laminar structure in the cubic particulates, and some of the side branches and main stems is noted. The same laminar structure is observed in some of the background platelet material from the mother liquor. Stereoscopic studies show that the dendrites are three dimensional with their branches and main stem not in the same plane. X-ray diffraction detects alpha iron plus some form of Fe_2O_3 in most samples.

Zusammenfassung

Es werden elektronenmikroskopische Aufnahmen mit hohem Auflösungsvermögen von kolloiden α-Eisenteilchen gezeigt. Entsprechend den Herstellungsbedingungen fallen die Teilchen als große, gut ausgebildete Dendriten, als kürzere schwächere Dendriten, als gezackte Stangen, als Nadeln und als kubische Partikeln an. Der zentrale Stamm ist eine lineare Anordnung aus einzelnen kubischen Kristallen. Repräsentative Dimensionen sind für die verschiedenen meßbaren Einheiten eingezeichnet. Eine fein laminierte Struktur der kubischen Teilchen und von einigen Seitenästen und Hauptachsen ist zu erkennen. Dieselbe Laminarstruktur wird teilweise an dem plättchenartigen Material, das als Untergrund aus der Mutterflüssigkeit dazwischen liegt, beobachtet. Stereoskopische Aufnahmen zeigen, daß die Dendriten dreidimensional sind und daß Seitenzweige und Hauptachsen nicht in der gleichen Ebene liegen. Röntgeninterferenzen lassen auf α-Eisen, sowie eine Form von Fe_2O_3 in den meisten Proben schließen.

Bibliography

1) Watson, John H. L., Can. J. Res. **21**, 89 (1943).
2) Watson, John H. L., et al., Kolloid-Z. **140**, 102 (1955).
3) Watson, John H. L., (unpublished research).

From the Department of Chemistry, Agra College, Agra (India)

Viscosity Changes during the Slow Coagulation of Ferric Hydroxide Sol and the Verification of the New Equation, Connecting the Electrolyte Concentration and Time of Coagulation

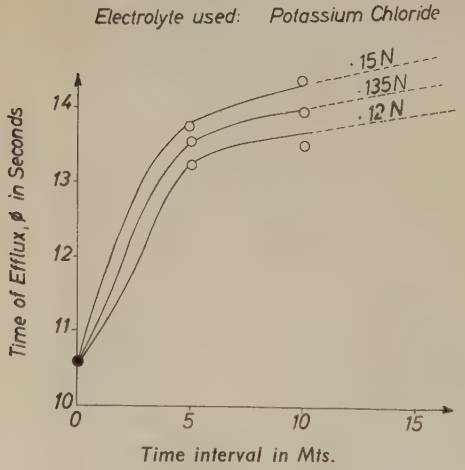
By Amal K. Bhattacharya

With 5 figures in 10 details

(Eingegangen am 7. Oktober 1955)

Introduction

In continuation of the previous communication (1), dealing with the viscosity changes during the slow coagulation of Arsenious sulphide sol, we have extended the studies to the ferric hydroxide sol in presence of potassium chloride, potassium nitrate, sodium acetate, potassium oxalate and potassium phosphate as the coagulating electrolytes.



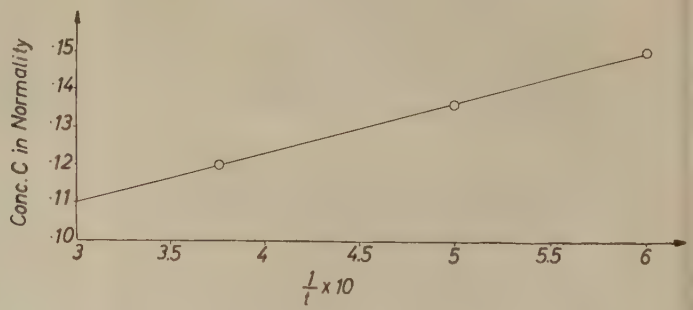


Fig. 1. Coagulation with Potassium Chloride

As described in the previous communication, the inflection points in the viscosity-time curves obtained by adding different concentrations of the electrolyte have been assumed to denote the same kinetic state in the coagulation process and as such these points may be considered to be governed by the same state of the size, shape and charge of the aggregated particles, or in other words, the times corresponding to the inflection points may be reasonably assumed to be such as to give the same stage of coagulation attained by adding different concentrations of the electrolyte. This view is well supported by Troelstra and Kruyt (2) who pointed out that the inflection points in the light transmittance-time curves obtained during the process of coagulation show systematic change with chosen time and should serve as the points which would correspond to the representative coagulation values. In this paper the relation between the time of coagulation t and the concentration C of the electrolyte, viz., $C = a + \frac{m}{n} \cdot \frac{1}{t}$ where a, m and n are constants has been verified by taking the times corresponding to the points of inflection as the coagulation times for the same stage. It may be noted that the above relation is a particular case of our New Equation, $C = a + \frac{m \cdot 1/t}{n + 1/t}$ when n is large as compared to $1/t$. Since n is a factor connected with the susceptibility of the sol to electrolytes, the relation between C and $1/t$ becomes linear when the sol is very sensitive to electrolytes. The behaviour of the ferric hydroxide sol was found to be abnormal in the sense that a sudden and marked increase in the time of efflux is observed when the electrolyte is mixed with the sol. After this sudden rise the time of efflux very gradually increases as the coagulation proceeds and ultimately becomes constant. Due to the abnormal and sensitive character of the sol, kinetics of its coagulation becomes a more

complicated process and hence cannot be studied by Freundlich's equation, $k = \frac{1}{t(1+b)} \log \frac{1+bx}{1-x}$, where x is the degree of coagulation, and b is a constant which is equal to $1/1 - 2x_i$ where x_i is the degree of coagulation at the inflection point.

Experimental

Preparation of ferric hydroxide sol

About 20 grams of A. R. $FeCl_3$ was dissolved in one litre of distilled water. Approximately 2 N Ammonium Carbonate "Analar" was gradually added to the ferric chloride solution up to the point just short of precipitation, so that enough ferric chloride remained to peptise the sol. The sol was then dialysed for several days till it was almost free of chloride.

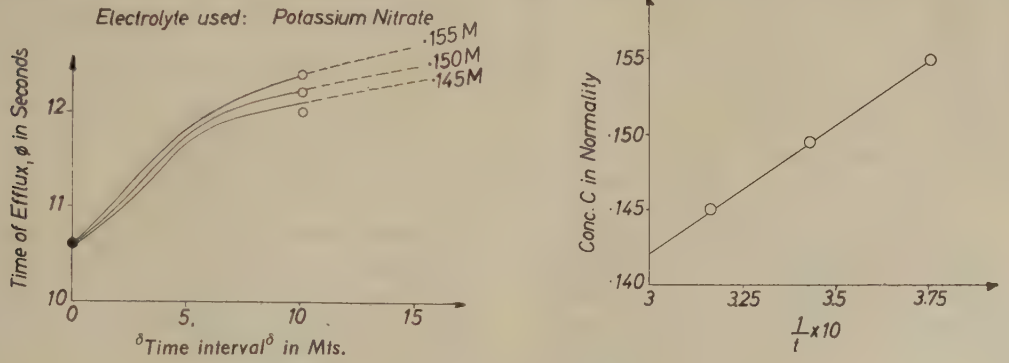


Fig. 2. Coagulation with Potassium Chloride

Estimation of the sol

25 c. c. of the sol was taken in a clean beaker and it was evaporated to dryness on a water bath. The dried mass was dissolved in minimum amount of Conc. HNO_3 and then diluted with water. NH_4OH was added gradually till complete precipitation of ferric hydroxide occurs. The precipitate was filtered, washed, ignited and weighed as Fe_2O_3.

Discussion

In spite of the complexities in the studies on coagulation by observing viscosity changes the following observations on the changes in viscosity of the Fe_2O_3 sol during its coagulation by different electrolytes are very interesting to throw some light on its abnormal behaviour.

From the curves it is evident that the time of efflux shows a sudden rise immediately after the addition of the electrolyte and the rate of aggregation of colloidal Fe_2O_3 particles increases with the concentration of the electrolyte added.

It has been well established by the work of Gann (3) and Oden (4) and others that slow coagulation is an autocatalytic process and the coagulation-time curves are S shaped. The points of inflection in these curves obtained by adding different concentrations may be assumed to represent the same kinetic stage of coagulation ($d^2x/dt^2 = 0$), and hence, in all probability, the same degree of aggregation of particles. According to this assumption the coagulating sol should attain the same viscosity at the points of inflection with different concentrations of an electrolyte. But since viscosity changes are governed by many other factors than the aggregation of particles alone, the points of inflection with different concentrations of an electrolyte do not indicate the same value of viscosity during coagulation of a sol. Viscosity changes in the coagulation of $Al(OH)_3$ were studied by Gann by observing changes in the time of efflux, Φ. The Φ-t curves of aluminium hydroxide with different concentrations of an electrolyte clearly showed that the inflection points in these curves vary with the concentration of the electrolyte. In the case of $Al(OH)_3$ the value of Φ corresponding to the inflection point was lower as the concentration of the coagulating electrolyte was decreased. The reverse was the observation in the Φ-t curves of kaolin and $BaSO_4$ suspensions studied by Oden where the value of Φ corresponding to the inflection point was higher as the concentration of the coagulator was reduced. Our observations on the coagulations of As_2S_3 sol (loc. cit.) by different concentrations of the electrolyte were similar to the behaviour of kaolin and $BaSO_4$ suspensions studied by Oden.

The behaviour of Ferric Hydroxide sol is similar to that of Aluminium Hydroxide observed by Gann in that the points of inflection in the Φ-t curve indicate lower values of viscosity attained by the coagulating sol for higher concentrations of the electrolyte. The character of viscosity va-

riation at the inflection points of lyophobic sols suggest that the changes in viscosity during coagulation with different concentrations of the electrolyte depend upon the relative preponderance of one or more of the

rographs (5) of $Fe(OH)_3$ sol suggest strong tendency of the iron hydroxide particles to form δ oriented aggregates and this factor may also influence the viscosity of the sol during its slow coagulation by electrolytes.

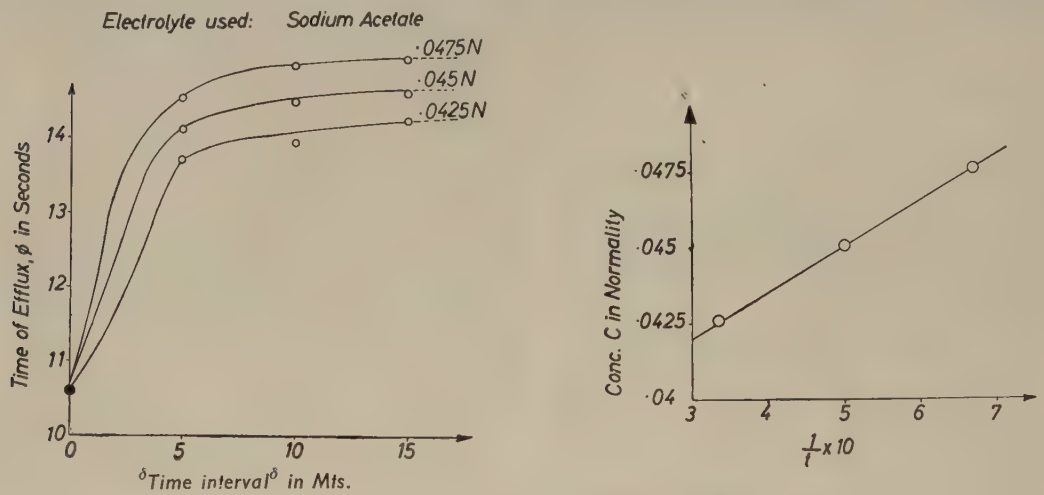


Fig. 3. Coagulation with Strontium Chloride

factors such as aggregation, hydration, size and shape of the particles over others such as conductivity and zeta potential which would contribute to variations in viscosity according to the Einstein's equation.

It will be seen from the bend of the curves (vide figures) that invariably there is a very marked and sudden increase in the time of efflux from the initial value at the time interval of 5 minutes and later on the time

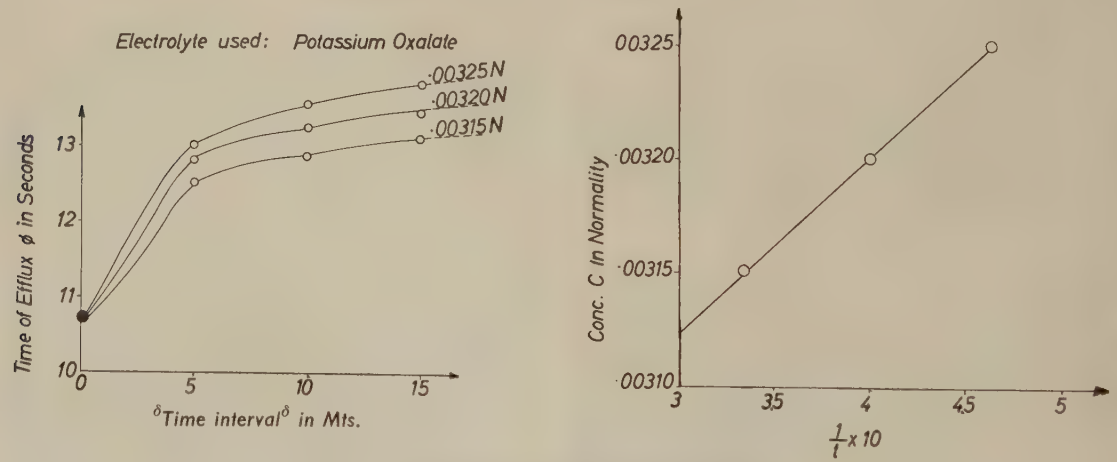


Fig. 4. Coagulation with Strontium Chloride

The nature of variations in viscosity during the coagulation of Ferric Hydroxide sol at the inflection points corresponding to different concentrations of the coagulating electrolyte affords a further evidence to the fact that $Fe(OH)_3$ sol has a lyophilic tendency, where hydration, nature of aggregation and shape of the particles play a greater role among other factors. The electron mic-

of efflux slowly and gradually increases and becomes constant. From this it is evident that a sudden aggregation of the colloidal particles results immediately after the addition of the electrolyte to the ferric hydroxide sol. After this the rate of aggregation slows down gradually and becomes constant at a later stage. Considering these special characteristics of ferric hydroxide sol, we may infer,

a priori, that the sol has a gel forming tendency, and the agglomeration of the particles immediately after the addition of the electrolyte results into a kind of net work that offers resistance to flow through the capillary of the viscosimeter. The formation of this type of aggregates is further supported from its electron microscopic study (loc. cit.). From the electron micrograph this strong tendency to form aggregates had been observed even without the addition of the electrolyte. Hence the aggregation will be more enhanced in presence of electrolytes as is evidenced by the sudden rise in the time of efflux observed (vide curves).

By taking the time intervals corresponding to the points of inflection as the representative values for the time of coagulation at a particular stage, we have found that the plot between the concentration C of the electrolyte and the inverse of the time of coagulation $(1/t)$ is a straight line, showing thereby that the relation, $C = a + \frac{m}{n} \cdot \frac{1}{t}$ is satisfied which is a particular form of the New Equation, $C = a \frac{m \cdot 1/t}{n + 1/t}$ when n is large as compared with $1/t$. In a previous communication (6) the term n has been connected with the susceptibility or sensitivity of the sol towards the electrolyte. As the plot of C and $1/t$ is linear it may be said that the susceptibility or sensitivity, n of the ferric hydroxide sol towards electrolytes is very high and this is supported by the fact that the sol shows a remarkable sudden change in the time of efflux from its initial value just after the addition of the electrolyte to it.

Acknowledgment

Thanks are due to Professor Santi R. Palit, D. Sc., F. R. I. C., F. N. I., of the Indian Association for the Cultivation of Science, Calcutta-32 and to Professor A. K. Bhattacharya, D. Sc., F. R. I. C., Head of the Chemistry Department, Agra College, Agra, for their kind interest and helpful suggestions in these investigations.

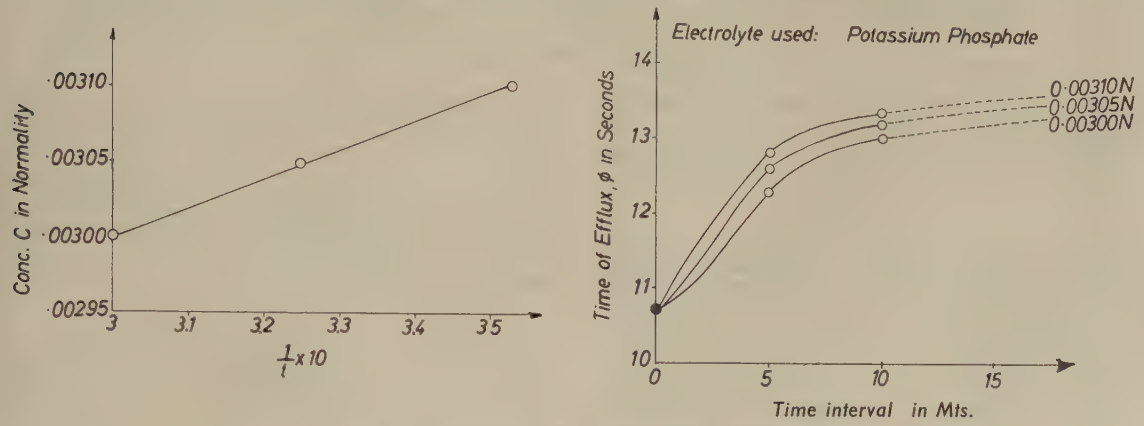


Fig. 5. Coagulation with Aluminium Chloride

Summary

The viscosity changes with time during the slow coagulation of ferric hydroxide sol was studied in presence of potassium chloride, potassium nitrate, sodium acetate, potassium oxalate and potassium phosphate as electrolytes. The points of inflection in the autocatalytic viscosity-time curves were taken to denote the same kinetic stage of coagulation $(d^2x/dt^2 = 0)$ brought about by adding different concentrations of the electrolyte. The reciprocal of the times corresponding to the inflection points were plotted against the respective concentrations of the electrolyte used. Straight lines were obtained in all cases showing the validity of the equation, $C = a + \frac{m}{n} \cdot \frac{1}{t}$, which is a particular case of the new Equation, $C = a + \frac{m \cdot 1/t}{n + 1/t}$.

Zusammenfassung

Die zeitliche Änderung der Viskosität während der langsamen Koagulation von Eisenhydroxydsol wurde bei Anwesenheit von Kaliumchlorid, Kaliumnitrat, Natriumazetat, Kaliumoxalat und Kaliumphosphat, welche als Elektrolyte dienten, untersucht. Die Influxionspunkte in den autokatalytischen Viskositäts-Zeitkurven wurden verwendet, um denselben kinetischen Koagulationszustand $(d^2x/dt^2 = 0)$ zu kennzeichnen, welcher durch Hinzufügen verschiedener Elektrolytkonzentrationen hervorgerufen wurde.

Die reziproken Zeitwerte dieser Knickpunkte wurden gegen die entsprechende Konzentration des verwendeten Elektrolyts aufgetragen. Es wurden in allen Fällen Gerade erhalten welche die Gültigkeit der Gleichung $C = a + \frac{m}{n} \cdot \frac{1}{t}$ beweisen. Die Gleichung ist ein Spezialfall der Gleichung $C = a + \left(\frac{m}{n + 1/t}\right) \cdot \frac{1}{t}$.

References

1) Bhattacharya and Bhattacharya, Kolloid-Z. **141**, 95 (1955).
2) Troelstra and Kruyt, Kolloid-Beih. **54**, 225 (1943).
3) Gann, Kolloidchem. Beih. **8**, 64 (1916).
4) Oden, Kolloid-Z. **26**, 160 (1920); Ark. f. Kemi, Mineral och. Geol. **1920**, 7, No. 26.
5) Kruyt, Colloid Science, Vol. I, p. 77 (Amsterdam 1952).
6) Bhattacharya and Kumar, J. Ind. Chem. Soc. **29**, 759 (1952).

From the Department of Chemistry, Agra College, Agra (India)

The Relation Between the Time of Coagulation and Electrolyte Concentration

Studies on the Prussian Blue Sol

By Amal K. Bhattacharya and Ram Kumar

With 7 figures and 1 table (Eingegangen am 9. Januar 1956)

Introduction

The complex process of coagulation by the charge neutralisation of colloidal particles has been extensively studied by numerous authors (Smoluchowski, Freundlich, Zsigmondy, Weiser, Kruyt, Dhar, Ghosh, Mukerji, Joshi and others) and various suggestions have been put forward by them to explain the complicated mechanism at various stages that follow after the addition of the electrolyte to a particular sol.

According to Freundlich (1) the velocity of slow coagulation of hydrophobic sols increases very much with the concentration of the coagulation electrolyte, while in the case of rapid coagulation it remains constant and is indepedent of the nature and concentration of the flocculating electrolyte. He has further shown that the rapid increase in the velocity of slow coagulation, by the assumption that the charges in the particle produce a repulsion and only those particles are coagulated the kinetic energy of which is greater than a certain critical value, and that the number of particles having energy greater than the critical value, increases with the concentration of the electrolyte.

Westgren (2) studied the rate of slow coagulation of gold sols by observing the changes in colour and found it to be dependent on the concentration of the coagulating electrolyte.

Kruyt and van Arkel (3) measured the concentration effect of electrolytes on the rate of coagulation of the hydrosol of selenium by directly counting the particles and observed the optimum concentration of KCl which had brought about coagulation at a measurable rate.

Smoluchowski (4) has derived mathematically his equation $\Sigma v = \frac{v_0}{1 + t/T}$ which has been tested by many workers and has been found to be agreeable with rapid coagulations but not with slow ones.

The important relationship between the time of coagulation and the concentration of the electrolyte has been studied by only a few authors. Mathews and Murphy (5), Dumanski and Scherschnev (6), while investigating the relation between the electrolyte concentration and the stability of the sols brought forward the important fact that the time of coagulation is a function of the electrolyte concentration which, as expressed by Dumanski, was of the form $t = ac^n$, where t is the time of coagulation and c is the no. of c.c's of the electrolyte added, a and n being constants for the given system. Mathews and Murphy further found that for every electrolyte there was a limiting concentration below which coagulation was not possible.

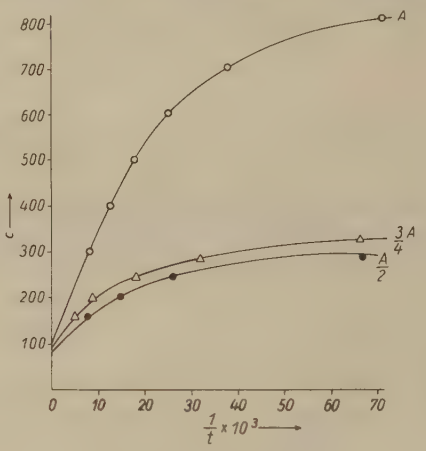


Fig. 1. c against $\frac{1}{t}$

Ram Kumar and Bhattacharya (7) made an interesting study of the relation between the concentration of the electrolyte and time of coagulation. They plotted the concentration of the electrolyte, C with the reciprocal of the corresponding time of coagulation, $1/t$ using arsenious sulphide, chromium hydroxide and ferric hydroxide sols and obtained hyperbolic curves in the majority of cases but obtained straight lines only in a very few cases. They suggested empirically the new Equation $C = a + \frac{m \cdot 1/t}{n + 1/t}$, where a, m and n are constants. This equation represents a hyperbola between C and $1/t$ but when the constant n becomes very large as compared to t, the equation takes the form $C = a + \frac{m}{n} \cdot \frac{1}{t}$, which is linear between C and $1/t$. Recently the New Equation, mentioned above has been tested in the case of Copper Ferrocyanide sol (8).

In this paper we communicate our results on studies on the slow coagulation of Prussian Blue Sol by different electrolytes in the light of the New Equation.

Experimental

'Preparation of Prussian Blue Sol'

The solution of potassium ferrocyanide was first prepared by weighing the requisite amount of the $K_4Fe(CN)_6 \cdot 3\ H_2O$ crystals and dissolving it in a suitable volume of pure distilled water. The solution was titrated against standard potassium permanganate solution volumetrically and as well as potentiometrically. A concentrated solution of ferric chloride was prepared and it was estimated gravimetrically by precipitating a sample of it with ammonium hydroxide and weighing finally as ferric oxide.

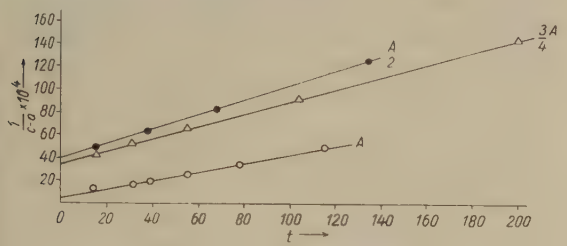


Fig. 2. $(C-a)^{-1}$ against t

In order to bring Prussian blue in a colloidal state, experiments were performed using various excesses of potassium ferrocyanide solution. It was found that a stable Prussian blue sol could be obtained by mixing ferric chloride and potassium ferrocyanide in the ratio 1:1.5. The sol obtained was dialysed against distilled water till the dialysate was almost free from potassium ferrocyanide.

The reagents used were of 'Analar' (B. D. H.) quality.

The time of coagulation was determined by carefully noting the time at which the separation of the clear liquid takes place at the surface. Five cleaned and dried test tubes, each containing v c. c. of the electrolyte of known concentration, $(5\text{-}v)$ c. c. of water, and 5 c. c. of sol, were allowed to stand undisturbed. The time at which the coagulum just began to leave the surface of the liquid was noted very carefully. The mean of the readings for the five test tubes was taken as the time of coagulation corresponding to v c. c. of the electrolyte. The above method has been found to be satisfactory for determining the comparative values of the coagulation times.

Experiments were performed with three different concentrations of the sol, viz., A, 3 $A/4$ and $A/2$ using different coagulating electrolytes.

'Verification of the New Equation'

The new equation,

$$C = a + \frac{m \cdot 1/t}{n + 1/t} \qquad [1]$$

can be reduced to the form,

$$\frac{1}{C-a} = \frac{n}{m}\, t + \frac{1}{m}, \qquad [2]$$

were $1/(C-a)$ is linear with t. By knowing the concentrations of the electrolyte C and the corresponding times of coagulation t, $(C - 1/t)$ curves were plotted. The intercept obtained on the C-axis gave the value of the constant a. Knowing a, $1/(C-a)$ was plotted against t and the curve was found to be linear according to the relation

$$\frac{1}{C-a} = \frac{n}{m}\, t + \frac{1}{m},$$

which is readily derived from the new equation as shown above.

A few typical curves obtained by using potassium chloride, strontium chloride, aluminium chloride and thorium nitrate as the electrolytes are given below and the constants a, m and n have been evaluated from the curves as shown in the following table.

'Evaluation of constants'

The evaluation of the constant a has been already given above. As evident from the equation (2), m is the reciprocal of the intercept on the intercept on the $1/(C-a)$ axis and n/m can be obtained from the slope of the straight line to the t axis. From the known values of n/m and m, n was evaluated.

Table 1. *Observations*

Values of the constants a, m and n for Copper Ferrocyanide sol.
(concentration A = 2.496 gms. of Prussian Blue per litre)

Electrolyte used	'a' (millimoles/litre)			'm' (millimoles/litre)			'n' $(min)^{-1}$		
	A	3 A/4	A/2	A	3 A/4	A/2	A	3 A/4	A/2
Potassium Chloride	100	90	80	2500	294.1	263.1	.10	.0176	
Strontium Chloride	2.2	1	.6	25	19.23	16.66	.070	.0730	.07
Aluminium Chloride	1.4	1.2	1	16.67	8.333	4.167	.2834	.166	.07
Thorium Nitrate	2.8	2	1.2		St. Lines			St. Lines	

Discussion

The curves shown between $1/(C-a)$ and t are all linear and hence it follows that equation (2) agrees with our results and consequently the validity of the New Equation, $C = a + \frac{m \cdot 1/t}{n + 1/t}$ is established in the study of slow coagulation of Prussian blue sol.

Interpretation of the Constants in the New Equation, $C = a + \frac{m \cdot 1/t}{n + 1/t}$.

The Constant 'a':

Putting $1/t$ equal to zero in the above equation, we get C equal to a. It therefore follows that a is the concentration of the electrolyte which will be required to coagulate the sol in infinite time. In other words, it can be said that the sol can remain stable up to a concentration given by a and therefore a has been designated by the term 'Critical Stabi-

lity Concentration' of the electrolyte for the sol.

The Constant 'm':

If $1/t$ is made infinitely large as compared to n in the New Equation stated above, we get $C = a + m$. Hence it means that m is the excess of the electrolyte that should be added above a (critical stability concentration) in order to cause the instantaneous flocculation of the sol. It may therefore be said that at the stage where C becomes equal to $a + m$, the region of slow coagulation merges into that of rapid one.

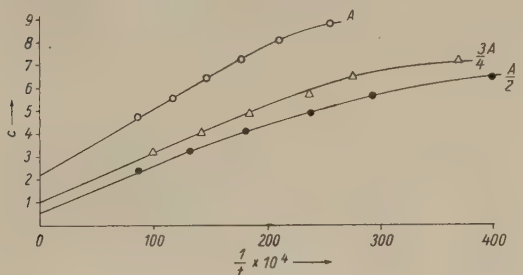


Fig. 3. Vide text

The Constant 'n':

From a study of the equation, $C - a = m/(nt + 1)$ which is an alternative form of our new Equation, it is evident that the dimension of n in the above relationship is t^{-1}. Hence by putting $n = k/t$, we get $C - a = m/(k + 1)$. This means that n is a characteristic constant for the sol which shows that the sol will be coagulated in time interval t by $1/(k+1)$ the fraction of m (the quantity for immediate coagulation). It follows therefore that n may be connected with the susceptibility or sensitivity of the sol to the electrolyte which becomes equal to k when $t = 1$.

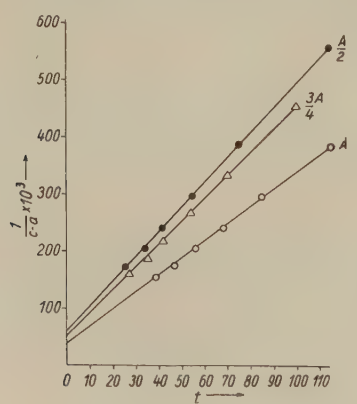


Fig. 4. Vide text

Variations in the values of the constants a, m and n

Let us now examine critically the variations in the values of the constants a, m and n. From the data given in the table above it is evident that the variation of the constants a and m with the dilution of the sol is quite normal in the sense that less of an electrolyte is necessary to coagulate the diluted sol for mono-, bi-, tri- and tetra-valent precipitating ions. It is interesting to observe that the variation in the values of a and m with the valency of the cation of the electrolyte used, which at once suggests that the coagulating power of the cation increases with the increase in its valency showing the validity of the Schulze-Hardy law but this regularity is not observed in the case of thorium nitrate.

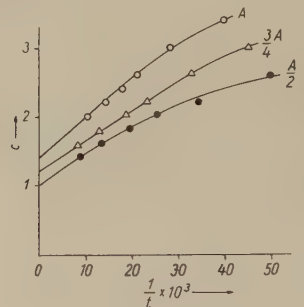


Fig. 5. Vide text

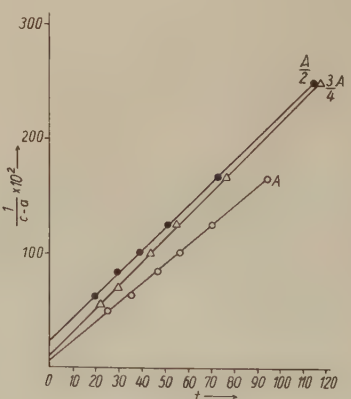


Fig. 6. Vide text

But the values of n, however, show normal or abnormal variation with dilution, specifically with the nature of the precipitating ion. This observation reflects on the complex nature of the constant n. The normal and abnormal behaviour of sols had been extensively studied by previous workers. It was

established by their work that the precipitation concentration of the electrolyte is fundamentally governed by three factors:

(1) Number of the particles per c.c.

(2) The distance between the particles, and

(3) Surface adsorption.

Mukherji (9) has shown that the increased distance on dilution tends to increase the stability of the sol and increase the adsorption

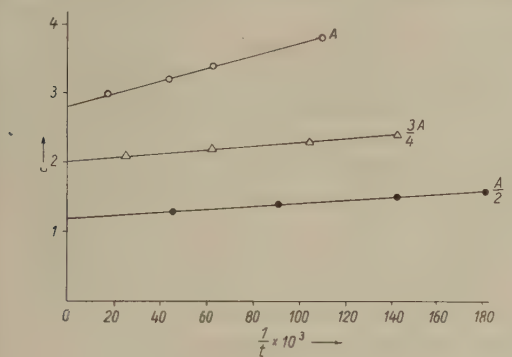


Fig. 7. Vi de text

of the precipitating ion per unit surface due to decrease in the number of particles. Hence the normal or abnormal behaviour of the sol on dilution, or in other words, the decrease or increase in stability, will be due to the predominating influence of one factor over the other. It is interesting to observe that the values of n also vary normally or abnormally with dilution, as had been observed for the values of the precipitation concentrations of the electrolytes. It may therefore be argued that the value of n is an index of the stability and hence represents the susceptibility of the sol to the electrolyte, as has been already found from the New Equation.

From the foregoing figures it will be evident that the bends of the $(C - 1/t)$ curves are much less prominent than that observed with many electrolytes in the case of arsenious sulphide, ferric and chromic hydroxide sols (7). This observation suggests that the variations in the surface characteristics with different amounts of electrolytes are more gradual in the case of Prussian blue sol than in the case of the sulphide and hydroxide sols (loc. cit).

Further work in this line is in progress.

Grateful thanks are due to Professor A. K. Bhattacharya, D. Sc., F. R. I. C. (London), for his valuable guidance and helpful suggestions in these investigations.

Summary

Studies on the slow coagulation of Prussian blue sol have been made in the light of the New Equation,

$$C = a + \frac{m \cdot 1/t}{n + 1/t},$$

where C and t are the concentration of the electrolyte and time of coagulation, respectively a, m and n are parametric constants.

Zusammenfassung

Es wurde die langsame Koagulation von Preußisch-Blau-Sol unter Verwendung der neuen Gleichung:

$$C = a + \frac{m \cdot 1/t}{n + 1/t}$$

untersucht. Dabei ist C die Konzentration des Elektrolyts und t die Koagulationszeit; a, m und n sind Parameter.

References

1) Freundlich, Kolloid-Z. **23**, 163 (1918).
2) Westgren, Arkiv. Kemi. Min. Geol. **7**, No. 6 (1918).
3) Kruyt and van Arkel, Chem. Weekblad. **16**, 220 (1919).
4) Smoluchowski, Z. Physik. **92**, 129 (1917).
5) Mathews and Murphy, Science **53**, 581 (1921).
6) Dumanski and Scherschnev, J. Russ. Phys. Chem. Soc. **62**, 187 (1930).
7) Ram Kumar and Bhattacharya, J. Ind. Chem. Soc. **28**, 179 (1951); **28**, 638 (1951); **29**, 687 (1952); **29**, 759 (1952).
8) Bhattacharya, Kumar and Bhattacharya, J. Colloid Sci. (in press).
9) Mukherji and Sen, J. Chem. Soc. **115**, 461 (1919).

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg

Über die Messung der Schmelzviskosität von Hochpolymeren, insbesondere Polyamiden im Kapillarviskosimeter[1a] (Viskositätsmessungen X)[1b]

Von H. Steffens und F. Sauerwald

Mit 5 Abbildungen und 1 Tabelle (Eingegangen am 3. Dezember 1955)

Um den Kondensationsverlauf von Polyamiden verfolgen zu können, worüber in einer folgenden Abhandlung berichtet wird, empfahl es sich, ein Hochtemperaturkapillarviskosimeter für diesen Zweck auszugestalten, das wir früher (2) für andere Zielsetzungen bereits verwendet hatten. Die dort entwickelte Form des Viskosimeters war für die jetzigen Messungen deshalb nützlich, weil dabei die Flüssigkeit in das stehende Viskosimeter hineingesaugt bzw. -gedrückt wird und ein definierter Meniskus der aufsteigenden, vielfach sehr zähen Flüssigkeit gewährleistet ist, ohne den die Angabe eines bestimmten wirkenden Druckes nicht möglich ist. Das Kapillarviskosimeter hat als solches den Vorzug, bei einfachsten Strömungsverhältnissen am leichtesten durch gleichzeitige Ausführung von Absolut- und Relativmessungen die Genauigkeit und Zulässigkeit der angewandten Meßmethode beurteilen zu lassen. Naturgemäß war mit einem Viskosimeter der angewandten Form nur eine Messung auszuführen. Dagegen war es leicht möglich, die einmal eingedrückte Menge wieder aus dem Viskosimeter herauszudrücken und sie einer Lösungsviskositätsmessung zuzuführen. Diese gleichzeitige Bestimmung der Lösungsviskosität hat sich dann als sehr fruchtbringend erwiesen. Erst als die Ausgestaltung des Viskosimeters bereits wesentlich abgeschlossen war, wurde uns die Arbeit von Flory (3) zugänglich, der inzwischen zu einer ähnlichen Apparatur zur Messung an Hochpolymeren gelangt war.

A. Das Viskosimeter

Die endgültige Form des Viskosimetergefäßes ist in Abb. 1 wiedergegeben.

Wesentlich daran ist die Form des am Ende befindlichen Einlauftrichters mit einem unteren Durchmesser von 4–5 mm. Ein gerade abgeschnittenes Kapillarrohr zeigt an der unteren Kante in der Regel eine starke Blasenbildung der einströmenden Schmelze, deren Ursache in einer katalytischen Wirksamkeit der scharfen Kante gesehen werden kann.

Als Material dienten verschiedene Gläser (näheres siehe unten). Das Viskosimeter trägt an dem oberen Ende einen Normalschliff *a*, der in das Kondensationsgefäß paßt, in dem die Schmelze sich befindet, und soll zur Messung dort senkrecht eingesetzt und mit Federn befestigt werden. Der Schliff ist von einem Glasrohr durchsetzt, das am oberen Ende eine Olive *b* trägt und nach unten auf der Strecke *c* so lang ist, daß die Kapillare tief genug in die Schmelze eintaucht. Letztere ist ein Kapillarrohr *d* von geeignetem Durchmesser und geeigneter Länge und ist über eine geblasene Erweiterung *e* mit dem Rohr *c* verbunden. Durch die Kapillare soll die Schmelze in die Erweiterung (1,5–2 cm^3) strömen, letztere dient zur Bestimmung des Volumens, zu ihrer Begrenzung sind zwei Marken *f'* und *f''* aus farbigem Glas in Form von Punkten aufgesetzt, deren obere Kanten zur Messung benutzt werden. Der Zweck, der mit der angewendeten Form erstrebt wurde, ist der, daß man das Viskosimeter, nachdem es gefüllt und die dazu nötige Zeit gestoppt ist, mit der flüssigen Schmelze herausnehmen, sofort in einen anderen Ofen von gleicher Temperatur überführen und durch Druck, den man von der Olive *b* her anlegt, die Schmelze in einem dünnen Faden ausspritzen kann. Diese Operation dauert nur wenige Minuten, während der keine wesentliche Veränderung der entnommenen Probe zu erwarten ist. In dem sofort erstarrenden Faden von einigen Zehntel Millimeter Dicke ist das Kondensationsgleichgewicht eingefroren. Man erhält so das Material, mit dem man die Lösungsviskosität untersuchen kann.

Um den Fortgang der Kondensation laufend verfolgen zu können, wurde eine größere Zahl der beschriebenen Viskosimeter hergestellt, die nacheinander in das Kondensationsgefäß eingeführt wurden. Der während der Kondensation stark zunehmenden Viskosität wurde durch die Dimensionierung der Kapillaren Rechnung getragen. Sie ist an eine Anzahl von Bedingungen geknüpft. G. V. Schulz (4) empfiehlt, daß sich das Volumen zur Durchflußzeit verhalten soll wie 1 : 100 bis 1 : 200, um die Hagenbachsche Korrektur vernachlässigen zu können, was bei 2 cm^3 Fließzeiten von ca. 300 sec erfordert, eine Zeit, die in vernünftigen Grenzen liegt. Die anzuwendenden Drucke sind in erster Linie durch die Größe des Schliffes *a* (Abb. 1) und die Belastungsfähigkeit der ihn haltenden Zugfedern bedingt. Es schienen ca. 30 cm Quecksilber $= 4 \cdot 10^5$ dyn/cm^2 in einem experimentell brauchbaren Rahmen zu liegen. Da die Schmelzviskositäten auf Grund der Arbeiten von Ludewig (5) in der Größenordnung von 1000 Poise zu erwarten waren, ließ sich das erforderliche Verhältnis von $r : l$ aus dem Hagen-Poiseulleschen Gesetz berechnen.

Wählt man eine Kapillare von $r = 0{,}12$ cm, wie sie z. B. zur Verfügung stand, so ergibt sich für die erforderliche Länge: $l = r^4 \cdot 2{,}3 \cdot 10^4 = 4{,}6$ cm.

Bei den Messungen zu Beginn der Kondensation, als geringere Viskositäten vorlagen, wurde mit längeren Kapillaren dieses Durchmessers gearbeitet. Für höhere Viskositäten wurde die Kapillarlänge bis auf 4 cm reduziert, weiteres Verkürzen schien nicht tunlich. Da kein Kapillarrohr von geeignetem Durchmesser zur Verfügung stand, wurde bei den höchsten Viskositäten längere Fließzeit in Kauf genommen.

Durch die mit der Kondensation verbundene Dichtezunahme, wie auch durch die häufige Probenahme sank der Flüssigkeitsspiegel im Kondensationsrohr laufend. Dem wurde dadurch Rechnung getragen, daß der Hals des Viskosimeters *c* (Abb. 1) bei jedem folgenden Viskosimeter um ein entsprechendes länger genommen wurde als beim vorhergehenden, um so immer ein gleichmäßig tiefes Eintauchen in die Schmelze zu gewährleisten.

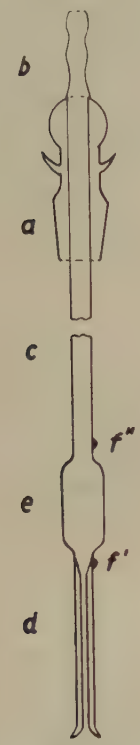


Abb. 1.
Kapillarviskosimeter

Abb. 2.
Kondensationsgefäß

B. Nebenapparate

1. Das Kondensationsgefäß

Das ε-Caprolactam wurde in Analogie zum V.K.-Verfahren in einem offenen Glasrohr *r* kondensiert, wie es Abb. 2 zeigt. Als Material wurde Jenaer Geräteglas 20 verwendet, von dem inzwischen F. Wiloth (6) festgestellt hat, daß es im Gegensatz zum Thüringer Glas ohne Einfluß auf die Kondensation ist.

Da es im Verlaufe der Arbeit notwendig wurde, den Temperaturgang im Inneren des Kondensationsrohres während der Versuche zu kontrollieren, wurde ein Schutzrohr *t* für ein Thermoelement eingebaut.

Zum Schutz gegen den Luftsauerstoff wird ein mäßiger Strom gereinigten Stickstoffs durch den Ansatz *s* über die geschmolzene Masse geleitet, der zusammen mit dem entweichenden Wasser durch das mit Normalschliff aufgesetzte Rohr *h* wieder austritt und damit ein Eindiffundieren von Sauerstoff verhindert.

Während der ersten Stunden der Kondensation liegt noch viel Laktam frei vor und würde wegen seiner bei der Arbeitstemperatur großen Flüchtigkeit vom Stickstoffstrom mitgerissen werden, so daß dadurch beträchtliche Verluste einträten. Deshalb wurde an Stelle des Rohres *h* eine 60 cm lange, mit Heizwicklung versehene Vigreux-Kolonne aufgesetzt und das sich in ihren Dornen absetzende Laktam von Zeit zu Zeit durch Aufheizen auf 100° C abgeschmolzen. Nach etwa 3 Stunden treten keine wesentlichen Mengen Laktam mehr auf, und nach 4–5 Stunden wurde die Kolonne durch das leichter zu handhabende Rohr *h* ersetzt.

2. Das Temperaturbad

Es wurde ein 30 cm langes Rohr aus Duranglas von 8 cm ⌀ (dem größten erhältlichen Durchmesser) auf einer Seite halbkugelförmig abgeschmolzen und in einen mit Schlackenwolle isolierten Ofen gesetzt. Zwei Doppelfenster ermöglichten, daß das Ganze von hinten durchleuchtet werden konnte, während von vorn beobachtet wurde. Die Doppelfenster (aus Jenaer Glasrohr geschnitten) sollten den Beobachter schützen, falls etwa während der Messung das unter Druck stehende Kondensationsgefäß oder auch das Thermostatengefäß springen sollten.

Als Badflüssigkeit diente eine Salzschmelze, und zwar das eutektische Gemisch von 46 Molprozent Kaliumnitrat und 54 Molprozent Natriumnitrit (F. 141° C). Die Heizung erfolgte elektrisch durch eine Spirale mit gläsernem Schutzrohr, die sich in Form eines Tauchsieders in der Schmelze befand, und wurde mit einem Kontaktthermometer auf ± 0,5° C genau gesteuert.

Durch intensive Rührung war für gleichmäßige Temperatur innerhalb des Thermostaten gesorgt, wie durch Messung an zahlreichen Stellen festgestellt war.

3. Die Gasreinigung

Schmelzflüssiges Perlon ist außerordentlich empfindlich gegen Sauerstoff, und alle Operationen müssen unter sehr reinem Stickstoff ausgeführt werden.

Da nur technischer Bombenstickstoff zur Verfügung stand, mußte er einer sorgfältigen Reinigung unterworfen werden. Dieser Reinigungsprozeß wurde nach Meyer und Ronge (7) mittels aktivem Kupfer ausgeführt.

C. Absolut- und Relativmessungen

Mit der so ausgebildeten Apparatur, über deren Betätigung mit verschiedenen Drucken noch unten berichtet wird, konnten sowohl Absolutmessungen nach Bestimmung der Viskosimeterdimensionen ausgeführt werden, als auch Relativmessungen nach Bestimmung der Viskosität einer Flüssigkeit, deren η-Wert bekannt war. Wir verfuhren so, daß wir die Anwendbarkeit des Viskosimetertyps dadurch nachwiesen, daß wir einerseits eine Bestimmung der Viskosimeterdimensionen vornahmen, andererseits mit demselben Viskosimeter eine bekannte Flüssigkeit maßen und die Apparatekonstanten danach rückrechneten. Nachdem an einer Reihe von Viskosimetern gute Übereinstimmung gefunden worden war, erfolgte nur noch die Eichung mit einer Normalflüssigkeit.

Im einzelnen ist zur Eichung mit einer Normalflüssigkeit noch folgendes zu bemerken (vgl. Abb. 3):

Das oben beschriebene Kondensationsgefäß *r* wurde in einen bei 20,00° C auf ± 0,02° C genau gesteuerten Thermostaten *Th* gebracht und mit der Eichflüssigkeit, dem Normalöl Nr. 48/6 des Deutschen Amtes für Maß und Gewicht, Berlin, gefüllt.

Da die Viskosität des Öles von 15,813 Poise leider um zwei Zehnerpotenzen tiefer als die der Perlonschmelze liegt und keines von höherer Viskosität erhältlich war, mußte mit sehr kleinen Drucken gearbeitet werden. Außerdem erschien es zweckmäßig, die Fließzeiten in der gleichen Größenordnung zu halten wie später bei der Perlonschmelze.

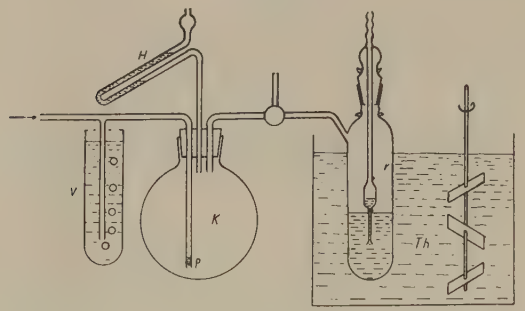


Abb. 3. Apparatur zur Prüfung und Eichung der Viskosimeter

Diese Drucke wurden durch Bombenstickstoff erzeugt und durch ein mit Paraffinöl gefülltes hydrostatisches Ventil v eingestellt. Zur Druckmessung diente ein mit dem Kolben k verbundenes offenes Manometer H, das mit einem leichten Paraffinöl (ϱ^{20} Paraff. $= 0{,}79389 \pm 4 \cdot 10^{-5}$) gefüllt war, und zur Erhöhung der Genauigkeit schräg gelegt war.

Um bei der Eichung reproduzierbare Ergebnisse zu erzielen, waren folgende Maßnahmen notwendig:

1. Das Viskosimeter mußte nach jeder einzelnen Messung mit Äther oder Aceton neu gereinigt und getrocknet werden, weil die an der Gefäßwand haftende Ölschicht so dick war, daß sie das Volumen und damit auch die Steigzeit merklich beeinflußte.

2. Zur Ermittlung des durch die steigende Flüssigkeitssäule wirksamen Gegendruckes mußte die mittlere zeitliche Höhe (m. z. H.) bei jeder einzelnen Messung neu bestimmt werden, weil die bei der Reinigung des Viskosimeters verlorengegangene Menge die m. z. H. schon merklich beeinflußte.

Zur Bestimmung der m. z. H. wurde nach A. Bienias und F. Sauerwald (2) verfahren.

Die m. z. H. bewegte sich bei allen Viskosimetern zwischen 30 und 40 mm und konnte auf $\pm$ 0,2% genau bestimmt werden.

Die durch beide Meßverfahren erhaltenen Werte für die Apparatekonstanten A lagen im allgemeinen um nicht mehr als 1–2% auseinander, was als sehr befriedigend angesehen werden darf (vgl. Tab. 1).

Schließlich ist noch darauf hinzuweisen, daß die Viskosimeter bei 20° C geeicht sind, die Messungen aber bei 250° C ausgeführt worden sind. Eine Beeinflussung der Apparatekonstanten durch den Temperaturunterschied ist aber kaum zu befürchten; nach F. Kohlrausch (8) heben sich die Einflüsse, Zunahme des Radius der Kapillare einerseits und Zunahme von deren Länge und des Kugelvolumens andererseits, gegenseitig weitgehend auf. Ein Temperaturunterschied von 230° C ist bei dem kleinen Ausdehnungskoeffizienten der Gläser auch nicht erheblich.

Tabelle 1

	Volum. V cm³	Radius r cm	Länge l cm	$A \cdot 10^{-6}$ absolut	$A \cdot 10^{-6}$ relativ
Viscosim. 2	3,362	0,1178	5,53	4,067	4,0855
Viscosim.Q o	2,533	0,1177	4,21	7,069	6,971

D. Schmelzviskositätsmessungen I Vorversuche

1. Unterdruck

Bei den ersten Versuchen wurde das Aufsteigen der Schmelze in das Viskosimeter in der Art zu erreichen versucht, daß die Apparatur über die Olive b des Viskosimeters mit einem Raum von geringem Unterdruck verbunden und dadurch die Substanz angesogen wurde. Dieser Weg erwies sich aber als ungangbar, weil sofort, auch bei geringem Unterdruck, die Substanz heftig zu schäumen begann. In weiteren Versuchen wurde daher die Schmelze durch Überdruck in die Viskosimeter gebracht.

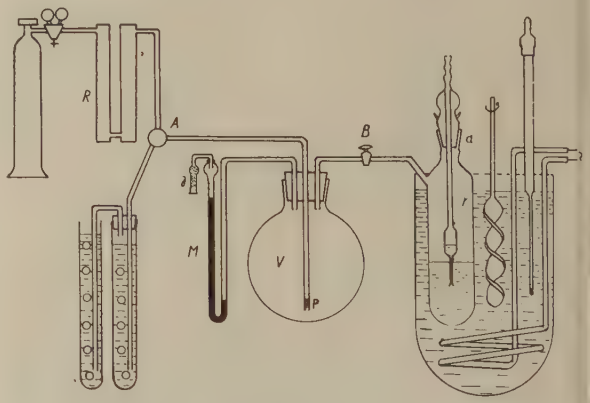


Abb. 4. Vorläufige Apparatur zur Viskositätsmessung an Schmelzen

2. Überdruck

Die bei den nächsten Versuchen verwendete Gesamtapparatur ist in Abb. 4 schematisch skizziert.

Der von der Bombe kommende Stickstoff passierte die Reinigungsanlage R und gelangt über das Vorratsgefäß V in das Kondensationsrohr r. Zur Viskositätsmessung wurde bei strömendem Stickstoff die Vigreux-Kolonne bzw. das Rohr h abgenommen und das in einem Ofen eine Stunde auf die Versuchstemperatur vorgewärmte Viskosimeter dafür eingesetzt. Auf diesem Wege wurde das Viskosimeter gleichzeitig mit Stickstoff gespült und ein Eindringen von Sauerstoff verhindert. In dem Augenblick, in dem die Schliffe a fast geschlossen sind, wird am Hahn B der Stickstoff abgestellt und mit dem Dreiwegehahn A ein hydrostatisches Ventil parallel geschaltet. Während die Schliffe A fest zusammengedrückt und die Zugfedern angesetzt werden, stellt sich im Vorratsgefäß V der gewünschte

und durch das hydrostatische Ventil gesteuerte Druck ein. Letzteres bestand, um den notwendigen Druck zu erreichen und bei mäßigen Dimensionen zu bleiben, eigentlich aus zwei hintereinandergeschalteten Ventilen, von denen das erste unter dem Druck des zweiten stand, und beide waren mit gesättigter Zinkchloridlösung (Dichte 1,95) gefüllt. Zur Druckmessung diente ein offenes Quecksilbermanometer M, dessen offener Schenkel zum Schutz gegen verdampfendes Quecksilber mit einem Jodkohleröhrchen versehen war.

Der Druck wurde aus Gründen technischer Einfachheit direkt von der Bombe erzeugt, wobei in Kauf genommen werden mußte, daß in der gesamten Apparatur dieser Druck herrschte.

Die Drucke, mit denen bei diesen Versuchen gearbeitet wurde, lagen zwischen 11 und 32 cm Hg.

Wenn sich der gewünschte Druck eingestellt hatte, wurde der Hahn B wieder geöffnet, und während die Schmelze in das Viskosimeter stieg, die Zeit gestoppt und der Druck abgelesen.

Nachdem die obere Marke des Viskosimeters erreicht war, wurde Hahn A wieder umgestellt, so daß ein Zurücksteigen der Ventilflüssigkeit ausgeschlossen blieb, der Druck an der Bombe zurückgenommen und bei strömendem Stickstoff das Viskosimeter durch das Steigrohr h ersetzt.

Das gefüllte Viskosimeter wurde sofort in einen dritten auf 250° C gehaltenen Ofen überführt und hier die Perlonschmelze in Form eines dünnen Fadens von einigen Zehntelmillimeter Durchmesser mit Hilfe einer zweiten Stickstoffbombe wieder ausgespritzt und gleichzeitig von Hand abgezogen. Mit diesem Material können anderweitige Untersuchungen durchgeführt werden, z. B. eine Messung der Lösungsviskosität.

3. Experimentelle Schwierigkeiten bei der Schmelzviskositätsmessung

a) Phänomenologisches

Während die ersten Versuche der Schmelzviskositätsmessung mit den Viskosimetern in der geschilderten Form verhältnismäßig befriedigend verliefen, stellten sich bald immer schwerere Mängel ein.

Anfangs waren es winzig kleine Bläschen, die, in der Schmelze vorhanden und durch den angewandten Überdruck zum Verschwinden gebracht, in das Viskosimeter wanderten. Hier, wo kein Überdruck mehr herrschte, erreichten sie einen Durchmesser von etwa ½ mm oder darunter und reihten sich als Blasensäule in der Achse des Viskosimeters übereinander, mit der steigenden Schmelze wachsend und etwa 1–2% des Gesamtvolumens ausmachend. Zuweilen bildeten sich kleine Bläschen, die dort hafteten.

Aber schon nach den ersten Versuchen zeigten sich stärkere Störungen, die lange Zeit jede ordentliche Messung der Schmelzviskosität unmöglich machten.

Vornehmlich im oberen Drittel der Innenwand der Kapillare trat beim Fließen der Perlonschmelze eine charakteristische Bildung von Blasen ein. Diese Blasen wanderten in die Volumenkugel und füllten einen Teil davon aus.

Die Blasenbildung war sowohl innerhalb eines jeden Kondensationsversuches bei den einzelnen Schmelzviskositätsmessungen verschieden stark, wie auch die Kondensationsversuche untereinander in dieser Beziehung sehr verschieden verliefen. Während bei einzelnen Versuchen fast alle Messungen verwendbar schienen, waren andere, die überhaupt keine brauchbare Messung lieferten. Im ganzen gesehen nahm die Blasenbildung mit fortschreitender Zahl der Kondensationsversuche zu. Innerhalb einer einzelnen Messung dehnte sich häufig das blasenbildende Gebiet in der Kapillare der Strömungsrichtung entgegen nach unten, oft über deren ganze Länge aus, und das Viskosimeter war am Ende nur noch mit Schaum gefüllt.

Bei fast allen Versuchen ist eine gewisse Abhängigkeit der Blasenbildung vom Polymerisationsgrad beobachtet worden. Während der ersten 2–3 Stunden Kondensationsdauer verliefen die Viskositätsmessungen meist blasenfrei, und nach längerer Kondensationszeit war wieder ein Abnehmen der Blasenbildung festzustellen, so daß nach 7 oder mehr Stunden wieder leidliche Ergebnisse erhältlich waren, sofern nicht andere Umstände dazwischen traten.

b) Gründe für die Blasenbildung

Die Beobachtung, daß mit fortschreitender Zahl der Versuche die Blasenbildung in den Viskosimetern stärker wurde, legte zunächst den Gedanken nahe, daß die Ursache dafür in einer Veränderung der Oberfläche des Glases im Verlauf der Messung oder bei der Reinigung zu suchen wäre.

Der Gedanke eines Verbrauchs der Viskosimeter durch die Messungen mußte jedoch mangels eindeutiger Ergebnisse entsprechender Versuche aufgegeben werden, mindestens war seine Wirkung nur gering im Vergleich zu anderen Effekten.

Ein Einfluß des Reinigungsmittels konnte aber deutlich festgestellt werden. Bei einigen Versuchen waren Viskosimeter eingesetzt worden, die, um anoxydierte Perlonreste zu entfernen, mit Chromschwefelsäure behandelt waren und daraufhin versagten. Eine planmäßige Untersuchung (1a) bestätigte das völlig.

Es wäre nun möglich gewesen, zur Reinigung statt Schwefelsäure eine andere Substanz zu verwenden, etwa Phenol oder Kresol, da jedoch in jedem Falle, um eine einigermaßen schnelle Reinigung zu erreichen, nur stark saure Substanzen in Frage kamen, deren Vorzug vor Schwefelsäure wahrschein-

lich nicht sehr bedeutend wäre, sowie aus anderen unten erörterten Gründen, wurde der Gedanke nicht weiter verfolgt. Es wurde deshalb schließlich immer Schwefelsäure, meist mit einem Zusatz von H_2O_2 verwendet.

Eine andere Möglichkeit, auf die Blasenbildung einzuwirken, wurde in einem Wechsel des Glases versucht. Während bis dahin Viskosimeter aus Jenaer Geräteglas 20 verwendet waren, wurde nun ein solches aus Thüringer Glas und ein anderes aus Supremax-Glas herangezogen. Nach anfänglichen Erfolgen unterschieden sich aber diese schließlich in nichts von allen anderen.

Eine andere sehr einleuchtende Ursache könnte in der auf allen Glasoberflächen vorhandenen, je nach den Bedingungen mehr oder minder starken Wasserhaut gesehen werden. Es ist allgemein bekannt, daß Wasser nicht nur kondensierend auf Perlon wirkt, sondern auch kettenabbrechend und schließlich abbauend.

Die Existenz einer Wasserhaut auf der Glasoberfläche scheint aber allein noch nicht zu genügen, denn sonst müßten sich an der Glaswand des Kondensationsgefäßes auch Blasen bilden, was nie beobachtet ist, ferner müßte die äußere eintauchende Wand der Viskosimeter mit Blasen überzogen sein, was nur in Einzelfällen und dann bei ungenügendem Vorwärmen zu beobachten war. Es scheint also ein wesentlicher Faktor das Vorbeiströmen der Schmelze an katalytisch wirksamen Punkten zu sein, das immer neues Material für die Blasenbildung heranführt.

Eine wesentlich größere Aussicht auf Erfolg konnte hier die Einführung von Quarzglas als Viskosimetermaterial bieten, da es bekanntlich kein Wasser adsorbiert, gleichzeitig würde damit auch ein alkalifreies Material eingeführt, denn auch dem Alkaligehalt des Glases könnte man eine Wirkung zuschreiben.

Mit der zunehmenden Zahl der Versuche trat jedoch nach anfänglichen Erfolgen auch bei Quarz eine merkliche Verschlechterung im Verhalten der Viskosimeter ein.

Berechnet man aus den gut verlaufenen Messungen mit den Quarzviskosimetern die Schmelzviskosität des Perlons, so erhält man Werte, die beträchtlich unter den brauchbaren mit den Glasviskosimetern erhaltenen liegen.

Eine Nachprüfung der Relativmessungen der Quarzviskosimeter durch absolute Bestimmung der Viskosimeterkonstanten (s. o.) zeigte Übereinstimmung.

Die vorstehend beschriebenen Beobachtungen und Versuche führen zu der Annahme, daß die Ursache der Blasenbildung sowohl in der Beschaffenheit der Viskosimeter-Kapillaren, als auch in der Schmelze selbst zu suchen sind.

Man kann sich die Blasenbildung wohl folgendermaßen vorstellen: In der Schmelze befindet sich eine erhebliche Menge Wasser, von dem mindestens ein Teil durch einen Siedeverzug darin festgehalten wird. Das Sieden kann aber durch Oberflächenrauhigkeiten der Wände, die z. B. durch das Behandeln der Gläser mit Säuren entstehen, ausgelöst werden (s. 1a). Da bei Quarzglas der entsprechende chemische Angriff zum mindesten geringer ist, ist auch hier die Blasenbildung geringer.

E. Schmelzviskositätsmessungen II
Endgültig angewendetes Meßverfahren

Um die Messung der Schmelzviskosität erfolgreich durchzuführen, käme es darauf an, den Siedeverzug des in der Schmelze befindlichen Wassers aufrecht zu erhalten.

Eine Möglichkeit der Vermeidung von Blasenbildungen wurde darin gesehen, daß man die ganze Viskositätsmessung in einen anderen Druckbereich verlegt, d. h. daß bei gleicher Druckdifferenz zwischen den beiden Menisken der strömenden Schmelze höhere absolute Drucke angewandt werden.

Dieser Weg wurde nun erfolgreich mit einer Apparatur beschritten, die während der Dauer der Arbeiten noch ständig in kleinen Einzelheiten verbessert wurde und deren endgültiger Stand im folgenden beschrieben wird (Abb. 5).

Der von der Stahlflasche kommende Stickstoff passiert zuerst einen Strömungsmesser

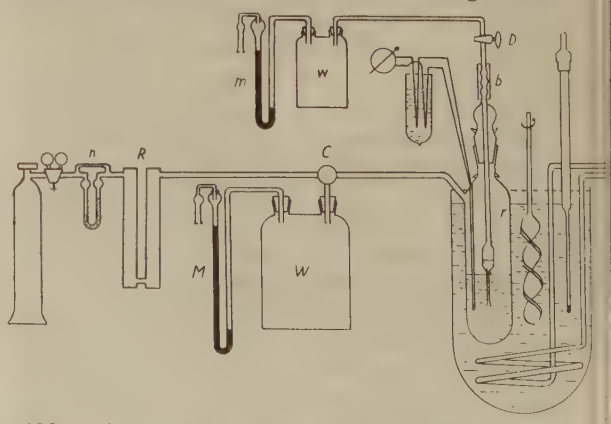


Abb. 5. Apparatur zur Messung der Viskosität von Schmelzen unter erhöhtem Druck

n, mit dessen Hilfe die zum Durchströmen der Apparatur notwendige Stickstoffmenge optimal eingestellt, eventuell auftretende Verstopfungen sofort erkannt und die allgemeine Überwachung erleichtert werden kann. Anschließend passiert der Stickstoff die bereits oben beschriebene Reinigungsanlage R und gelangt über den Dreiwegehahn C in das Kondensationsgefäß. Zur Messung der Schmelzviskosität wird der Stickstoff durch Umstellen des Hahnes C in eine doppelt tubulierte Wulffsche Flasche W von 2,5 l Inhalt geleitet, die druckfest verschlossen und mit einem offenen Hg-Manometer M verbunden ist. Diese wurde bis zum gewünschten Druck von 40–80 cm Hg gefüllt.

Den Dimensionen des Druckvorratsgefäßes sind aus Festigkeitsgründen Grenzen gesetzt.

Ein weiteres kleines Druckgefäß $\dot{w}$, ebenfalls eine doppelt tubulierte Woulffsche Flasche, die zur Herstellung des Gegendruckes bestimmt und ebenfalls mit einem offenen Hg-Manometer m verbunden ist, wurde mit Stickstoff bis zu einem Druck von 30–35 cm Hg gefüllt. Hier genügt ein geringeres Volumen, weil nur die Viskosimeter damit verbunden werden.

Beide Gefäße sind zur Sicherung mit feinmaschigem Drahtgeflecht umgeben.

Zur Viskositätsmessung wurde, wie oben beschrieben, das entsprechende Viskosimeter bei strömendem Stickstoff eingesetzt, mit Zugfedern befestigt und mit dem kleineren Druckgefäß w über die Olive b an seinem oberen Ende verbunden. Dann wird über den Dreiwegehahn C die Verbindung mit dem Druckgefäß W und einige Sekunden später, sowie die Schmelze in die Kapillare eingeströmt ist, durch Öffnen von Hahn D die Verbindung mit dem Druckgefäß w hergestellt und damit der Gegendruck eingeschaltet.

Sofort nach dem Überschreiten der unteren Marke und dem Einschalten der Stoppuhr wurden die Drucke an beiden Manometern mit Lupe abgelesen. Die Druckdifferenz zwischen den beiden Manometern ist dann gleich der Druckdifferenz zwischen beiden Menisken der Schmelze. Sofort nach dem Überschreiten der oberen Marke und dem Stoppen der Zeit werden wieder beide Manometer abgelesen. Der während der Messung herrschende Druck ist der Mittelwert beider Ablesungen. Anschließend wird die Verbindung mit beiden Druckgefäßen unterbrochen, zuerst mit dem kleineren und dann mit dem größeren, um ein Zurückfließen zu verhindern, und die weitere Operation des Ausspinnens usw. in der oben beschriebenen Weise ausgeführt.

Der Erfolg dieser Verfahrensweise war überraschend gut. Jede Blasenbildung war vollkommen unterdrückt, die Schmelze stieg völlig klar und blasenfrei in das Viskosimeter; auch bei Betrachtung mit der Lupe war keine Blasenbildung erkennbar, und, was wohl noch bedeutsamer ist, auch nach Wegnahme des Druckes unterblieb jede Blasenbildung. Eine weitere Bewährung liegt darin, daß die so gefundenen Viskositätswerte bei Glas- und Quarzviskosimetern übereinstimmen.

F. Mindestdruck- und Strukturviskosität

Bei diesem Stand der Dinge verlangen noch zwei Fragen eine Beantwortung: nämlich 1. welches ist der niedrigste Gegendruck, der angelegt werden darf, ohne daß Blasenbildung oder nachträgliches Aufschäumen eintritt, so daß eine einwandfreie Messung garantiert ist, und 2. mit welchem Druck darf die Substanz in das Viskosimeter gepreßt werden, ohne daß eine Orientierung der strömenden Molekel, also Strukturviskosität auftritt.

Die erste Frage wurde in mehreren Versuchen geprüft, und es ergab sich, daß bei Kondensationszeiten von 4–7 Stunden, während der die Blasenbildung in den Kapillaren am ausgeprägtesten war, bei Anwendung von weniger als 20 cm Hg Gegendruck die Blasenbildung nicht mehr völlig unterdrückt wurde; bei weniger als 23–24 cm Hg trat nach dem Entlasten das Aufschäumen ein, während bei höheren Gegendrucken die Substanz blasenfrei blieb, sofern nicht anderes versehen wurde, wie z. B. Überhitzen der Viskosimeter beim Vorwärmen.

Es zeigte sich auch hierbei wieder der charakteristische Verhaltensunterschied der Glasviskosimeter gegenüber den Quarzviskosimetern, bei denen die jeweilig erforderlichen Drucke entsprechend geringer waren.

Um jedoch völlig sicher zu gehen, wurden bei allen weiteren Versuchen Gegendrucke von 30–35 cm Hg angewandt.

Zur Beantwortung der Frage nach der Strukturviskosität ist der Versuch 23 gemacht. Es wurden in so kurzen Zeitabständen, wie es experimentell eben möglich war (15–20 Minuten), je zwei Viskosimeter mit möglichst gleichen Abmessungen nacheinander eingesetzt und bei dem jeweils ersten mit geringer Druckdifferenz zwischen den beiden Menisken, bei dem zweiten mit dop-

pelt so großer Druckdifferenz die Viskosität gemessen. Bei der jeweils zweiten Messung wurde mit so hohem Druck gearbeitet, daß bei den ersten Proben zu Beginn der Kondensation die Fließzeit eben noch gut gemessen werden konnte, bei den späteren Proben wurde die Kapazität der Apparatur bis zum äußersten ausgenutzt. Da der Polymerisationsgrad der Schmelze und auch damit deren Viskosität ständig steigt, mußte, falls keine Strukturviskosität auftritt, die jeweils zweite Messung gleiche oder höhere Viskositäten liefern als die vorangegangene; dies bestätigte sich gerade bei den höchsten Polymerisationsgraden.

Gleichzeitig wird der Verlauf der Messungen auch durch die Lösungsviskosität bestätigt.

Schließlich wäre es denkbar, daß bei den angewandten Druckdifferenzen schon eine vollständige Orientierung eingetreten wäre und darum kein Effekt aufträte. Dieser Einwand kann aber ebenfalls verneint werden, denn schon bei den ersten Versuchen, die ohne Gegendruck ausgeführt waren, ist diesem Gegenstand Aufmerksamkeit geschenkt und sind Drucke von 11 cm Hg, 16 cm Hg und 32 cm Hg angewendet. Die erhaltenen Ergebnisse liegen aber alle bei den gleichen Werten und vermögen daher, trotz ihres mangelnden Absolutwertes, doch soviel auszusagen, daß auch in diesem Bereich keine Struktureffekte auftreten.

Auch eine Berechnung der reduzierten maximalen Fließgeschwindigkeit Q' und der maximalen Schubspannung τ_m an der Kapillarenwand, die bei den höchsten angewandten Drucken und dem höchsten erreichten Molekulargewicht von 25000 zu $Q' = 3{,}38\ \mathrm{sec}^{-1}$ und $\tau_m = 8765\ \mathrm{dyn/cm^2}$ führt, machen dies wahrscheinlich.

Eine ins einzelne gehende Fehlerabschätzung, die hier nicht mitgeteilt sei (1a), ergab einen Fehler des Endresultates der Schmelzviskosität von $\pm$ 0,5%.

Die ermittelten Schmelzviskositäten lagen nach $1^3/_4$ Stunden bei 70 Poise und erreichten während 15 Stunden Polykondensationsdauer 2000–2200 Poise und fallen damit in die Größenordnung der von H. Ludewig (5) festgestellten Zahlen.

Zusammenfassung

Es wurde eine Kapillarviskosimeter-Meßeinrichtung zur Bestimmung der Schmelzviskosität entwickelt, die in absoluten und relativen Messungen gestattet, den Verlauf z. B. einer Polykondensation zu verfolgen. Die Einrichtung arbeitet auch unter erhöhtem Druck und erlaubt eine jeweils gleichzeitig mit der Schmelzviskositätsbestimmung erfolgende Probenahme für anderweitige Messungen, z. B. für eine Messung der Lösungsviskosität.

Schrifttum

1a) Einzelheiten der vorliegenden Untersuchung sind in der Dissertation von H. Steffens, (Halle/S. 1955) zu finden.

1b) Abhandlung IX s. J. Degenkolbe und F. Sauerwald, Z. anorg. allg. Chem. **270**, 317 (1952).

2) Abhandlung I–III F. Sauerwald mit K. Töpler und A. Bienias, Z. anorg. allg. Chem. **135**, 255 (1924); **157**, 117 (1926); **161**, 51 (1927). – H. Umstätter, Einführung in die Viskosimetrie und Rheometrie S. 97 (Berlin–Göttingen–Heidelberg 1952).

3) Flory, P. J., J. Amer. Chem. Soc. **62**, 1057 (1940).

4) Schulz, G. V., Z. Elektrochem. **43**, 479 (1937).

5) Ludewig, H., Faserforschg. Textiltechn. **2**, 341 (1950). – Chem. Techn. **4**, 523 (1952).

6) Wiloth, F., Makromol. Chem. **15**, 98 (1955).

7) Meyer, F. R. und G. Ronge, Angew. Chem. **52**, 637 (1939); s. a. Glemser, O. und Th. Weber, Angew. Chem. **67**, 427 (1955).

8) Kohlrausch, F., Lehrbuch der praktischen Physik **1** (Leipzig 1944).

Aus dem Laboratorium für Kunststoffe der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin

Zur Theorie des Abbaus von Kettenmolekülen

II. Über einige zweckmäßige Bedingungen bei experimentellen Untersuchungen

Von S. Kästner und K. Altenburg

Mit 9 Abbildungen in 12 Einzeldarstellungen und 1 Tabelle

(Eingegangen am 31. Oktober 1955)

1. Einleitung

In einer früheren Arbeit I[1]) wurde, aufbauend auf zahlreichen Arbeiten anderer Autoren[2]), ein Beitrag zur Theorie des Abbaus von Kettenmolekülen gegeben. Die Theorie des stufenweisen Abbaus bietet vom mathematischen Standpunkt aus gesehen keine prinzipiellen Schwierigkeiten[3]), jedoch er-

[1]) Kästner, S. und K. Altenburg, Kolloid-Z. 138, 155/167 (1954).

[2]) Vgl. Literaturhinweise (7) bis (29) von I.

[3]) Es sei darauf hingewiesen, daß sich die Ausführungen ausschließlich auf Stufenreaktionen beschränken. Treten Kettenreaktionen auf, so ergibt die mathe-

geben sich bei der praktischen Anwendung gewisse Probleme, und zwar aus folgenden Gründen:

1. Der Rechenaufwand für jeden speziellen Fall ist außerordentlich groß. Er wächst ungefähr mit der dritten Potenz des maximalen Polymerisationsgrades.
2. Ein Vergleich von Theorie und Experiment erfordert im allgemeinen bei der experimentellen Bestimmung der Verteilungsfunktion eine Genauigkeit, die mit den zur Zeit üblichen Methoden nicht zu erreichen ist.

Die erste Schwierigkeit läßt sich, wie in I gezeigt wurde, umgehen, falls man a) ein geeignetes Rechenschema aufstellt und b) für große Polymerisationsgrade eine Näherungslösung benützt.

Das zweite Problem, auf das im folgenden näher eingegangen werden soll, läßt sich nur durch Wahl geeigneter Versuchsbedingungen lösen.

2. Theoretische Grundlagen[4])

In der Theorie der Stufenreaktionen wird jeder Bindung eines Kettenmoleküls eine bestimmte Zerfallswahrscheinlichkeit zugeordnet. Es wird hierbei also vorausgesetzt, daß die Geschwindigkeit des Zerfalls einer bestimmten Bindung proportional der Anzahl der vorhandenen Kettenmoleküle einer bestimmten Länge ist.

Als Lösung der hierbei auftretenden Differentialgleichungen (vgl. Gl. [3, 15] von I) ergibt sich bei vorgegebenen Abbaukonstanten und einer bestimmten Anfangsverteilung der Verlauf der Verteilungsfunktion über der Zeit. Zur Klärung des im einzelnen Falle vorliegenden Abbaumechanismus interessiert aber vor allem die Umkehrung des Problems: Die Bestimmung der Abbaukonstanten aus dem experimentell gemessenen zeitlichen Verlauf der Verteilungsfunktion. Diese Aufgabe wurde in I ebenfalls prinzipiell behandelt. Bei der praktischen Anwendung zeigt sich jedoch, daß bei beliebigen Anfangsverteilungen und beliebigen Abbauzeiten zur Bestimmung der Abbaukonstanten die Verteilungsfunktion n_p mit einer sehr großen Genauigkeit, die mehrere Größenordnungen über dem zur Zeit experimentell möglichen liegt, bekannt sein müßte.

Dies hat seine Ursache darin, daß beim Vergleich verschiedener Abbauvorgänge große Unterschiede in den Abbaukonstanten – bei beliebigen Anfangsverteilungen und Abbauzeiten – nur geringe Unterschiede im zeitlichen Verlauf der Verteilungsfunktion ergeben. An einem einfachen Beispiel (mit maximalem Polymerisationsgrad $p_m = 1000$ und Abbruch des Abbaus beim Polymerisationsgrad 400) wird dies durch die Abb. 1 bis 3 gezeigt. In Teil a der Abbildungen ist die angenommene Bindungsabbauwahrscheinlichkeit längs eines Moleküls vom Polymerisationsgrad p aufgetragen, und zwar für gleiche Abbauwahrscheinlichkeit sämtlicher Bindungen (Abb. 1), für bevorzugten Zerfall in der Mitte (Abb. 2) bzw. bevorzugten Zerfall an den Enden (Abb. 3). Der besseren Übersicht wegen ist die Abbauwahrscheinlichkeit nur für einen Polymerisations-

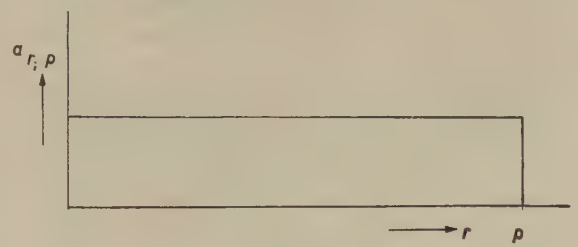


Abb. 1a. Verlauf der Bindungsabbauwahrscheinlichkeit $a_{r;p}$ für das Rechenbeispiel 1 (Gleiche Abbauwahrscheinlichkeit sämtlicher Bindungen)

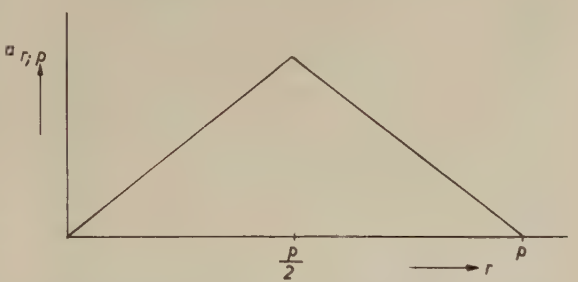


Abb. 2a. Verlauf der Bindungsabbauwahrscheinlichkeit $a_{r;p}$ für das Rechenbeispiel 2 (Bevorzugter Zerfall in der Mitte der Kette)

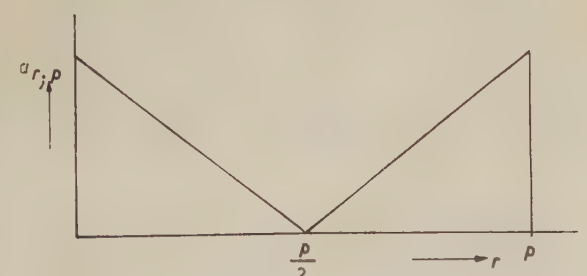


Abb. 3a. Verlauf der Bindungsabbauwahrscheinlichkeit $a_{r;p}$ für das Rechenbeispiel 3 (Bevorzugter Zerfall an den Enden der Kette)

matische Beschreibung nichtlineare Differentialgleichungen, deren Behandlung wesentlich komplizierter ist.

[4]) Vgl. hierzu I.

grad dargestellt[5]). Für die Abhängigkeit der Abbauwahrscheinlichkeiten vom Polymerisationsgrad ist darüber hinaus vorausgesetzt worden, daß im ersten Fall sämtliche Abbauwahrscheinlichkeiten (unabhängig vom Polymerisationsgrad) gleich sind. Im zweiten und dritten Fall wurde die Abbauwahrscheinlichkeit in Abhängigkeit vom Polymerisationsgrad so gewählt, daß die Gesamtabbauwahrscheinlichkeit eines Moleküls vom Polymerisationsgrad p für sämtliche drei Fälle gleich ist. Bei gleicher Anfangsverteilung ($n_p = \text{const.}$ für $p \leq 1000$ und $n_p = 0$ für $p > 1000$) ist der sich hierbei ergebende Verlauf der Verteilungsfunktion in den Abb. 1b bis 3b dargestellt[6]). Diese Abbildungen zeigen trotz der großen Unterschiede in den Abbaukonstanten nur geringe Abweichungen im Verlauf der Verteilungsfunktion.

Es sei nun angenommen, daß die in Abb. 1b bis 3b dargestellten Kurven experimentell gewonnen worden wären. Versucht man hieraus die Abbauwahrscheinlichkeiten zu bestimmen, so ergibt ein spezielles Entwicklungsverfahren nach e-Funktionen im ersten Schritt die Molekülabbaukonstanten a_p. Für diese erhält man im Mittelwert die in Tab. 1 aufgestellte Genauigkeit als Funktion der Genauigkeit der Verteilungsfunktion. Der

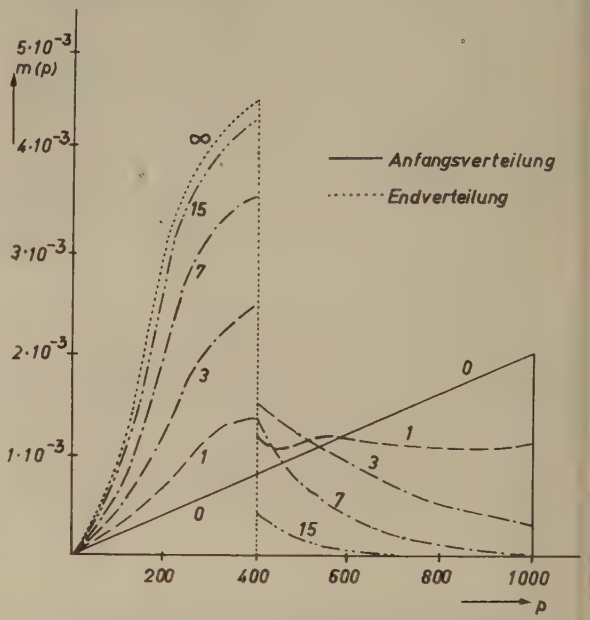


Abb. 2b. Verlauf der Verteilungsfunktion für das Rechenbeispiel 2 (Bevorzugter Zerfall in der Mitte der Kette)

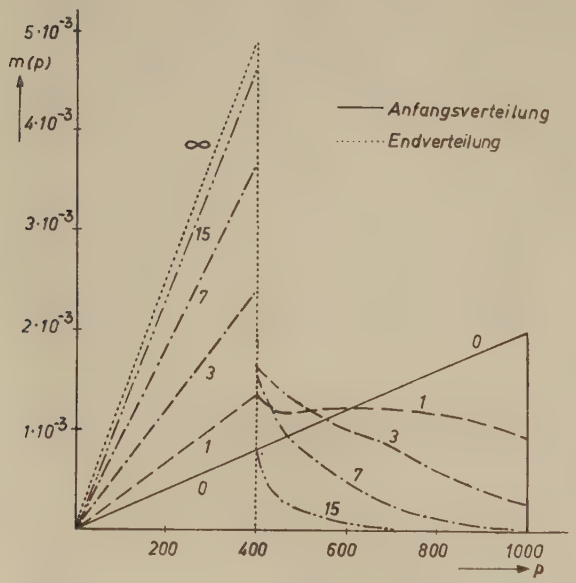


Abb. 1b. Verlauf der Verteilungsfunktion für das Rechenbeispiel 1 (Gleiche Abbauwahrscheinlichkeit sämtlicher Bindungen)

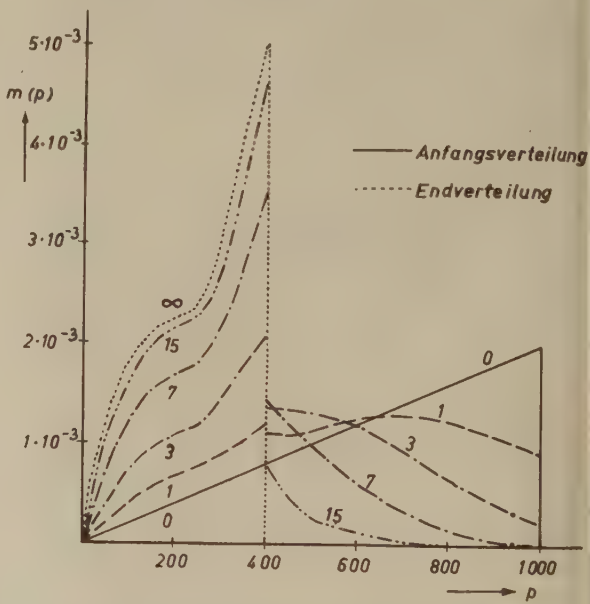


Abb. 3b. Verlauf der Verteilungsfunktion für das Rechenbeispiel 3 (Bevorzugter Zerfall an den Enden der Kette)

[5]) Es ist hierbei durch die diskreten Werte $a_{r;p}$ eine glatte Kurve gelegt worden.

[6]) Hierbei ist als Ordinatenmaßstab nicht die Teilchenzahl n_p, sondern, wie allgemein üblich, der relative Massenanteil $m(p) \sim p n_p$ aufgetragen, wobei $m(p)$ so normiert ist, daß $\int_0^{p_m} m(p)\,dp = 1$ wird.

Fehler der Abbaukonstanten a_p wächst, wie man daraus ersieht, sehr stark mit abnehmendem Polymerisationsgrad an. An den mit × gekennzeichneten Stellen ergeben sich sogar völlig sinnlose negative bzw. komplexe Werte. Für die Bindungsabbaukonstanten

Tabelle 1
Genauigkeit der Abbaukonstanten a_p als Funktion der Genauigkeit der Verteilungsfunktion

	%	%	%
Genauigkeit der Verteilungsfunktion	10	1	0,1
Genauigkeit von a_{1000}	10	1	0,1
Genauigkeit von a_{900}	×	40	10
Genauigkeit von a_{800}	×	×	77
Genauigkeit von a_{700}	×	×	×

$a_{r;p}$ erhält man durch die weiteren Zwischenrechnungen ähnliche Fehler.

3. Folgerungen

Eine Beseitigung dieser Schwierigkeiten ist bei beliebiger Anfangsverteilung und Abbauzeit mit mathematischen Mitteln prinzipiell nicht möglich. Zu sinnvollen Ergebnissen kommt man, wenn man bei den experimentellen Untersuchungen spezielle Bedingungen bezüglich der Anfangsverteilung und Abbaudauer beachtet.

a) Anfangsverteilung: Eine Variation der Anfangsverteilung ergibt, daß die Verhältnisse um so günstiger liegen, je breiter die Verteilung ist. Es ist deshalb naheliegend, ein möglichst polyhomogenes Ausgangsmaterial zu verwenden.

b) Abbauzeit: Da sich mit der Dauer des Abbaus Feinheiten im Verlauf der Verteilungsfunktion verwischen, ist es zweckmäßig, bereits nach relativ kurzen Abbauzeiten zu messen.

Zur quantitativen Behandlung dieser Fragen geht man von den Grundgleichungen des Abbaus[7]) aus.

$$\begin{aligned}
\frac{dn_m}{dt} &= -a_m n_m \\
\frac{dn_{m-1}}{dt} &= a_{m-1;m} n_m - a_{m-1} n_{m-1} \\
&\;\;\vdots \\
\frac{dn_2}{dt} &= a_{2;m} n_m + a_{2;m-1} n_{m-1} + \cdots + a_{2;3} n_3 - a_2 n_2 \\
\frac{dn_1}{dt} &= a_{1;m} n_m + a_{1;m-1} n_{m-1} + \cdots + a_{1;3} n_3 + a_{1;2} n_2 .
\end{aligned} \qquad [1]$$

Während die exakte Lösung dieser Differentialgleichungen eine Summe von e-Funktionen ist, kann man unter den obigen Voraussetzungen für n_p einen Potenzreihenansatz machen[8]):

$$n_p = \alpha_p t + \beta_p t^2 + \cdots \qquad [2]$$

Geht man mit diesem Ansatz in die Differentialgleichungen ein, so lassen sich die Konstanten α_p und β_p wie folgt bestimmen:

$$\alpha_p = a_{p;m} N \qquad [3]$$

$$\beta_p = -\frac{1}{2}\left\{a_{p;m}(a_p + a_m) - \sum_{i=p+1}^{p_m-1} a_{p;i} a_{i;m}\right\} N. \qquad [4]$$

Hierbei ist N die anfangs vorhandene Molekülzahl, $a_{r;p}$[9]) die Abbauwahrscheinlichkeit der r-ten Bindung eines Moleküls vom Polymerisationsgrad p, a_p die Abbauwahrscheinlichkeit für das gesamte Molekül und t die Zeit. Die Taylor-Entwicklung ist nach dem zweiten Glied abgebrochen, da die Messungen nur nach relativ kurzer Zeit durchgeführt werden sollen. Falls das erste Glied nicht sehr klein ist, kann man die Reihe schon nach dem ersten Glied abbrechen. In diesem Falle liefert die Messung der Verteilungsfunktion n_p im Zeitpunkt t_1 sofort die Abbauwahrscheinlichkeiten $a_{p;m}$.

$$a^{(1)}_{p;m} = \frac{n_p}{N t_1}. \qquad [5]$$

Nimmt man das zweite Glied noch hinzu, so ist die Messung der Verteilungsfunktion für zwei verschiedene Zeiten t_1, t_2 erforderlich, um die Abbauwahrscheinlichkeiten $a_{p;m}$ zu bestimmen. Eine einfache Rechnung ergibt

$$a^{(2)}_{p;m} = \frac{n_p(1) t_2^2 - n_p(2) t_1^2}{N t_1 t_2 (t_2 - t_1)} \qquad [6]$$

oder speziell für $t_2 = 2\, t_1$

$$a^{(2)}_{p;m} = \frac{4\, n_p(1) - n_p(2)}{2\, N t_1}. \qquad [7]$$

Formel [6] liefert den genaueren Wert für $a_{p;m}$, während durch die Gl. [5] eine erste Näherung gegeben wird.

Unterscheiden sich beide Werte nur wenig, so wird $a_{p;m}$ im wesentlichen bereits durch Gl. [5] bestimmt, und die relative Genauigkeit von $a_{p;m}$ ist dann gleich der Genauigkeit, mit der die Verteilungskurve bestimmt wird. Falls sich beide Werte jedoch stark unterscheiden, bedeutet dies, daß das erste Glied der Entwicklung [2] relativ klein ist. In diesem Fall wird die Genauigkeit durch die Gl. [6] bestimmt. Da es sich jedoch hier um eine Differenz handelt, kann der relative Fehler sehr groß werden. Die zugehörigen Meßpunkte sind deshalb mit einem großen Meßfehler behaftet. Da in diesen Punkten jedoch gleichzeitig der absolute Wert von $a_{p;m}$

[7]) Vgl. [2, 6] von I.

[8]) Der spezielle Potenzreihenansatz [2] ohne konstantes Glied und die folgenden Rechnungen gelten nur für $p < p_m$.

[9]) Nach Gleichung [2, 4] von I sind in $a_{r;p}$ die Abbauwahrscheinlichkeiten zweier symmetrisch liegender Bindungen zusammengefaßt, so daß $a_{r;p}$ eigentlich den doppelten Wert der oben genannten Größe darstellt. Für die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Betrachtungen ist der Unterschied unwesentlich, deshalb wurde auf die exakte Ausdrucksweise verzichtet.

sehr klein ist, tritt dies nicht störend in Erscheinung[10]).

Die oben aufgestellte Beziehung [5] soll an einem Beispiel auf ihre Brauchbarkeit geprüft werden. Dazu wurde mit den gleichen Abbauwahrscheinlichkeiten wie in den Fällen 1–3, jedoch für ein wesentlich homogeneres Ausgangsmaterial ($n_p = \text{const.}$ für $900 \leq p \leq 1000$, $n_p = 0$ für $p < 900$ und $p > 1000$) und für kurze Abbauzeiten (prozentual abgebaute Menge $\Delta N/N = 5\%, 10\%, 20\%$) der zeitliche Verlauf der Verteilungsfunktion berechnet. Die Ergebnisse sind in den Abb. 4 bis 6 dargestellt. Sie zeigen, daß sich jetzt die

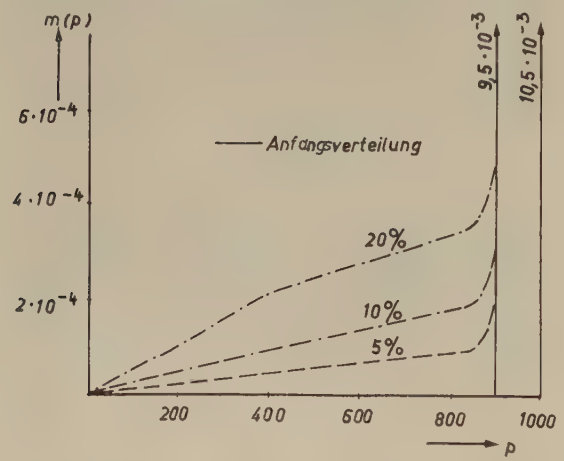


Abb. 4. Verlauf der Verteilungsfunktion bei homogenem Ausgangsmaterial und kurzen Abbauzeiten (Gleiche Abbauwahrscheinlichkeiten sämtlicher Bindungen)

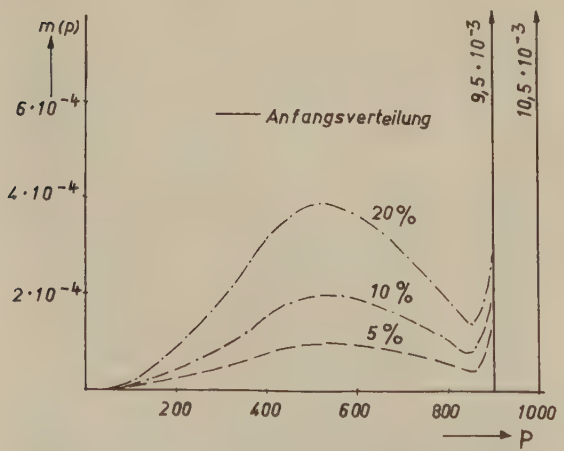


Abb. 5. Verlauf der Verteilungsfunktion bei homogenem Ausgangsmaterial und kurzen Abbauzeiten (Bevorzugter Zerfall in der Mitte der Kette)

Verteilungsfunktionen der verschiedenen Abbaumechanismen wesentlich unterscheiden.

[10]) Vgl. hierzu den Wert der Abbauwahrscheinlichkeit $a_{r;p}$ für $r = 475$ der Abb. 9.

In der Praxis liegen derartige rechteckige Anfangsverteilungen nicht vor. Es erhebt sich die Frage, welchen Einfluß die unvermeidlichen niedermolekularen Anteile auf den Verlauf der Verteilungsfunktion haben. In einer hier nicht veröffentlichten Rechnung, bei der für ein Beispiel anstatt der hier benutzten Rechteckverteilung eine Gaußsche Glockenkurve mit einer Halbwertsbreite von 10% angenommen wurde[11]), ergaben sich gegenüber den bisherigen Rechnungen keine wesentlichen Abweichungen.

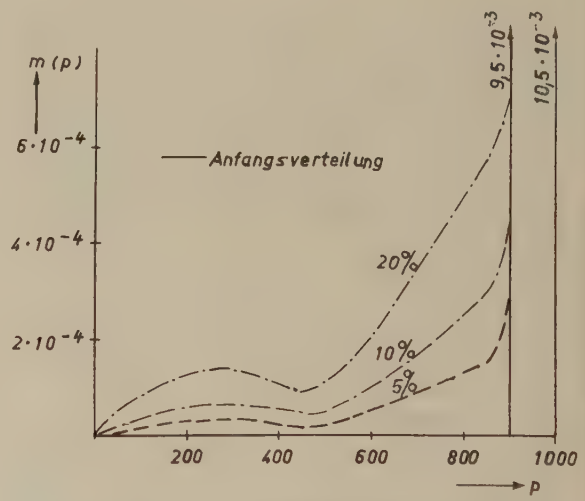


Abb. 6. Verlauf der Verteilungsfunktion bei homogenem Ausgangsmaterial und kurzen Abbauzeiten (Bevorzugter Zerfall an den Enden der Kette)

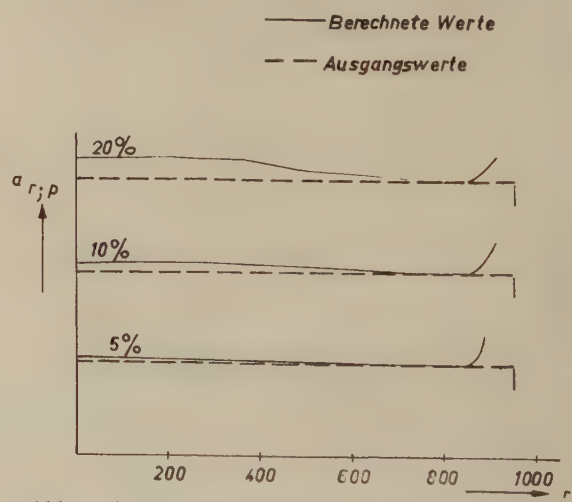


Abb. 7. Aus der Verteilungsfunktion ermittelter Verlauf der Abbauwahrscheinlichkeiten[12]) (Gleiche Abbauwahrscheinlichkeit sämtlicher Bindungen)

[11]) Nach Angaben von G. V. Schulz [Z. phys. Chem. (B) 47, 155/93 (1940)] läßt sich eine Kurve dieser Halbwertsbreite noch nachweisen.

[12]) Der Übersichtlichkeit halber sind die Kurven jeweils um zwei Ordinateneinheiten verschoben worden.

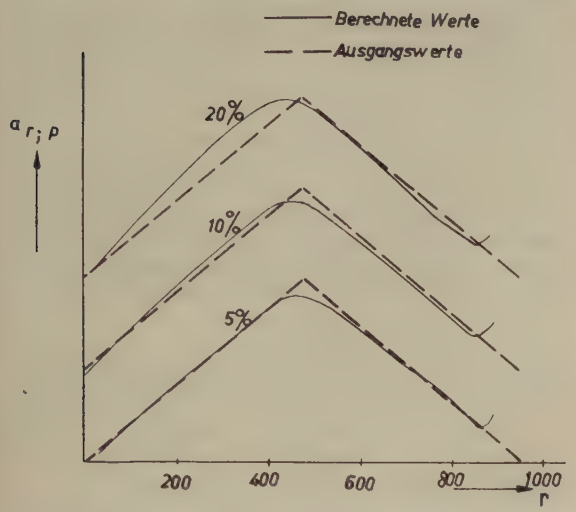


Abb. 8. Aus der Verteilungsfunktion ermittelter Verlauf der Abbauwahrscheinlichkeiten[13]) (Bevorzugter Zerfall in der Mitte der Kette)

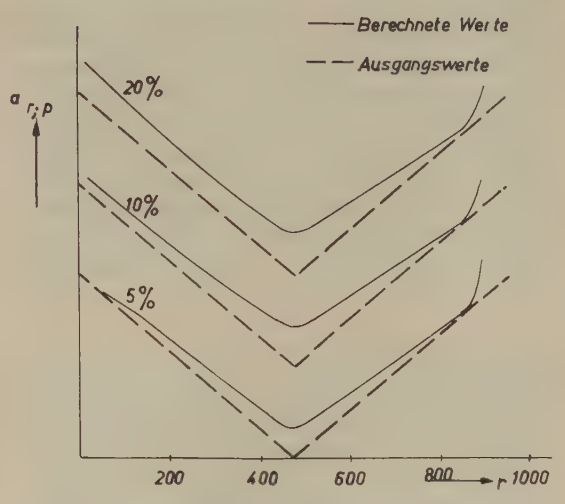


Abb. 9. Aus der Verteilungsfunktion ermittelter Verlauf der Abbauwahrscheinlichkeiten[1]) (Bevorzugter Zerfall an den Enden der Kette)

Aus den in Abb. 4–6 dargestellten Kurven kann man jetzt im Gegensatz zu denen der Abb. 1–3 die Abbauwahrscheinlichkeiten $a_{p;m}$ berechnen. Die so gewonnenen Werte sind in den Abb. 7–9 zusammen mit den genauen Werten aufgetragen. Es zeigt sich, daß das Verfahren bis zu Zeiten, bei denen 10% Ausgangsmaterial abgebaut wurde, eine gute Übereinstimmung liefert.

[13]) Der Übersichtlichkeit halber sind die Kurven jeweils um zwei Ordinateneinheiten verschoben worden.

Herrn Huster danken wir für die durchgeführten Zahlenrechnungen und die Aufstellung des Entwicklungsverfahrens nach e-Funktionen.

Zusammenfassung

Nach einer Abschätzung der beim Vergleich zwischen Theorie und Experimenten des Abbaues von Kettenmolekülen erforderlichen Meßgenauigkeit werden folgende zweckmäßige Bedingungen für experimentelle Untersuchungen abgeleitet:

1. Die Verwendung eines möglichst polyhomogenen Ausgangsmaterials.
2. Die Messung der Verteilungsfunktion nach relativ kurzen Zeiten.

Aus dem Pilot Laboratorium, Hiratsuka-Kanagawa (Japan) und der Toho Universität, Narashino-Chiba (Japan)

Betrachtungen über die durch Autoklavierung verursachten hydrothermalen Vorgänge

Von T. Katsurai und A. Kitahara

(Eingegangen am 8. Dezember 1955)

Über die Temperaturabhängigkeit des Kolloidzustandes unter 100° C sind viele Studien ausgeführt worden, doch gibt es wenige Arbeiten, die diesen Gegenstand bei Temperaturen über 100° C behandeln. Dieser Umstand dürfte mit den experimentellen Schwierigkeiten, z. B. Autoklavierung, Auswahl des hydrothermisch beständigen Gefäßes u. a. zuzuschreiben sein. Seit vielen Jahren hat sich der eine von uns (T. K.) mit den durch Autoklavierung bei über 100° C stattfindenden kolloid-chemischen Erscheinungen beschäftigt. Die hauptsächlichen Untersuchungen betrafen: den Ablauf der Hydrolyse von anorganischen Verbindungen und die Zustandsänderungen der Hydroxyde. Die Ergebnisse sind von Zeit zu Zeit in verschiedenen Zeitschriften erschienen (1). Leider wurden wegen des Krieges die Untersuchungen unterbrochen. Aber es war in neuerer Zeit möglich, die Untersuchungen wieder aufzunehmen. Wir möchten hiermit einige kürzlich erhaltene Resultate mitteilen, in der Hoffnung, daß sie als Forschungsmaterial für dieses wenig bearbeitete Gebiet der Kolloidchemie etwas von Bedeutung sein könnten.

Die Experimente wurden mit einem neuen Autoklaven ausgeführt. Das Wichtigste über die Konstruktion des Autoklaven und dessen Anwendungsweise entspricht dem schon früher Mitgeteilten (2). Früher lag der untersuchte Temperaturbereich meist zwischen 120 und 190° C. Die gegenwärtigen Versuche haben wir mit höheren Temperaturen, maximal 250° C, durchgeführt. Deshalb können wir jetzt Veränderungen erfassen, welche vorher nicht beobachtbar waren.

Versuchsergebnisse

Im ersten Teil sind Veränderungen von Lösungen verschiedener anorganischer Verbindungen beschrieben, im zweiten findet man Resultate in bezug auf einige Änderungen von Kolloidzuständen.

Aluminiumchlorid ($AlCl_3$). Die Hydrolyse von $AlCl_3$ wird bei Temperaturen über 160° merklich beschleunigt. Der Fortgang der Hydrolyse kann durch Messung der durch die Autoklavierung verursachten Trübung erfaßt werden (3). Bei einstündiger Behandlung bei 240° C zersetzt sich 0,1 n-$AlCl_3$ in eine klare Flüssigkeit und einen dichten Niederschlag von niedrigem Sedimentvolumen. Durch Schütteln ergibt sich eine zeitweilige Suspension. Einige Tage nach der Autoklavierung zeigt die Suspension den Schliereneffekt. Es scheint, daß diese Erscheinung durch Alterung verursacht ist. Der Niederschlag in diesem Zustand erweist sich als γ-Struktur von Al_2O_3, wie sich aus dem Elektronenbeugungsbild ergibt (kubisches Gitter $d = 7{,}90$ Å). Das Experiment mit dem 0,5 n-$AlCl_3$ liefert das gleiche Resultat[1]).

Titantetrachlorid ($TiCl_4$). Die 3 n-Lösung wurde durch Verdünnen der im Handel erhältlichen $TiCl_4$ und nachfolgende Trennung vom entstandenen Niederschlag durch Filtration hergestellt. Die Lösung hydrolysiert schnell durch Erhitzen im Wasserbad. Die Teilchen des entstandenen Niederschlages sind gleichmäßig von der Größe 1,5 μ. Die Hydrolyse der Lösung wird durch Autoklavierung natürlich beschleunigt. Die Teilchen des durch einstündige Behandlung bei 160° entstandenen Niederschlages sind ebenfalls gleichmäßig und von der Größe 1,5 μ.

Kupferchlorid ($CuCl_2$). Die 0,1 n-Lösung bleibt unverändert (240° C — 1 Stunde).

Zinksulfat ($ZnSO_4$). Durch die Autoklavierung (240° C — 1 Stunde) findet Präzipitation in der 0,1 n-Lösung statt.

Zirkoniumsulfat [$Zr(SO_4)_2$]. Durch die Autoklavierung (180° C — 1 Stunde) zersetzt sich die 0,1 n-Lösung in eine klare Flüssigkeit und einen weißen Niederschlag. Die Teilchen des Niederschlages sind gleichmäßig und von der Größe 1,5 μ. Die 1 n-Lösung bleibt bei gleicher Behandlung unverändert.

Kadmiumchlorid ($CdCl_2$). Die 0,1 n-Lösung bleibt unverändert (240° C — 1 Stunde).

[1]) Die Elektronenbeugungsdiagramme wurden freundlichst von Herrn Dr. S. Yamaguchi, Sci. Research Inst., Ltd., Tokyo, aufgenommen.

Ceriammoniumnitrat [$Ce(NH_4)_2(NO_3)_6$]. Durch die Autoklavierung (220° C — 1 Stunde) zersetzt sich die 0,1 molare Lösung in eine farblose Flüssigkeit und den Niederschlag. Die ursprünglich hellgelbgrüne Farbe der Lösung verschwindet. Der Niederschlag besteht aus Teilchen von der Größe 2 μ.

Thoriumnitrat [$Th(NO_3)_4$]. Durch die Behandlung bei 240° C — 1 Stunde zersetzen sich 0,1 n- und auch 1 n-Lösungen in eine klare Flüssigkeit und den dichten weißen Niederschlag von der Teilchengröße 1,5 μ. Es ist keine Solbildung bei fünfminütiger Einwirkung von Ultraschall (1 MHz) auf diesen Niederschlägen zu bemerken.

Uranylnitrat [$UO_2(NO_3)_2$]. Diese Verbindung ist sehr beständig. Durch die Autoklavierung (250° C — 1 Stunde) zeigt die 0,1 n-Lösung keine Veränderung.

Kaliumchromat (K_2CrO_4). Durch die Autoklavierung (250° — 1 Stunde) findet deutlich Trübung in der 0,01 n-Lösung statt. Die Lösung ist alkalisch.

Kaliumdichromat ($K_2Cr_2O_7$). Durch Autoklavierung (250° — 1 Stunde) wird die 0,01 n-Lösung trüb, aber die Lösung bleibt neutral.

Kaliumpermanganat ($KMnO_4$). Durch die Autoklavierung (240° — 1 Stunde) zersetzt sich die 0,1 n-Lösung in die entfärbte alkalische Flüssigkeit und einen dunkelbraunen Niederschlag. Durch die Behandlung (250° — 1 Stunde) verändert sich die 0,02 n-Lösung in eine dunkelbraune Suspension und einen dunkelbraunen Niederschlag. Die durch Zentrifugierung der Suspension erhaltene braune Flüssigkeit ist alkalisch. Der Niederschlag besteht aus den Teilchen der Größe 1 μ. Die Zersetzung scheint durch folgendes Schema sich ausdrücken zu lassen:

$$KMnO_4 + H_2O \rightarrow KOH + MnO_2 \cdot xH_2O.$$

Die hydrothermische Zersetzung des Kaliumferrocyanids und des Kaliumferricyanids wurde schon früher studiert (4). Zum Vergleich wurde die Autoklavierung einiger Komplex-Verbindungen ausgeführt.

Kalium-tetracyanonickelat ($K_2[Ni(CN)_4]$). Durch die Autoklavierung (220° — 1 Stunde) zersetzt sich die hellbraune 0,1-molare Lösung in eine entfärbte Flüssigkeit mit Ammoniakgeruch und einen dunkelgrünen Niederschlag. Der Niederschlag besteht aus den Teilchen der Größe 1,5 μ.

Dimethyl-glyoxim-Nickel [$Ni(C_4H_7O_2N_2)_2$]. Diese Verbindung ist im Wasser unlöslich. 1 g Pulver von dieser Verbindung wurde mit Wasser geschüttelt. Ein Teil der entstandenen momentanen Suspension (ca. 0,01 Mol) wurde autoklaviert (240° — 1 Stunde). Die Suspension zersetzt sich in eine neutrale farblose Flüssigkeit und einen beinahe weißen Niederschlag.

Dicyandiamidin-Nickel [$Ni(N_4H_5C_2O)_2$]. Diese Verbindung ist ebenfalls im Wasser unlöslich. Die wie oben dargestellte Suspension (ca. 0,01 Mol) wurde autoklaviert (240° — 1 Stunde). Die ursprünglich hellbräunliche Verbindung verändert sich in einen hellblauen, gequollenen Niederschlag. Die klare überstehende Flüssigkeit ohne Ammoniakgeruch ist alkalisch.

Kaliumrhodanid (KSCN). Diese Verbindung ist sehr beständig. Durch die Autoklavierung (250° — 1 Stunde) zeigt die 0,1 n-Lösung keine merkbare Veränderung.

Bariumrhodanid [$Ba(SCN)_2$]. Durch die Autoklavierung (180° — 1 Stunde) bleibt die 0,1 n-Lösung

unverändert (5). Aber durch die Autoklavierung bei höherer Temperatur (250° — 1 Stunde) findet Präzipitation statt. Der Niederschlag besteht aus Teilchen der Größe 1,5 μ.

Die Mischung von Kieselsäure und Aluminiumhydroxyd

Autoklavierung verwandelt das Sol von Kieselsäure in ein Gel, welches eigenartige Sol-Gel-Umwandlung zeigt (6). Dagegen wandelt sich Aluminiumhydroxyd durch Autoklavierung in ein sehr stabiles Sol um (7). In der Absicht, den wechselseitigen Einfluß dieser beiden Kolloide zu studieren, haben wir Autoklavierungen der Mischung von Kieselsäure und Aluminiumhydroxyd durchgeführt. Das Probematerial wurde durch Mischen der Ausgangssubstanzen Kieselsäure und Aluminiumhydroxyd dargestellt, die beide nach den schon beschriebenen Methoden hergestellt wurden (8). Die Mischung ist viel viskoser als die reinen Komponenten. Behandelt (200° — 1 Stunde) wurden Mischungen mit den Molverhältnissen

$$SiO_2 : Al_2O_3 = 10 : 1,\ 1 : 1,\ 1 : 2,\ 1 : 10.$$

Die SiO_2-Konzentration in den Mischungen betrug 5–8 g pro Liter. In jedem Fall ergab sich Gelbildung mit Synärese, kein homogenes Sol oder Gel konnte dargestellt werden.

Kieselsäureanhydrid SiO_2.* Um die Möglichkeit der Dispergierung des Kieselsäureanhydrids zu probieren, wurde die Autoklavierung des sehr feinen Pulvers von SiO_2 ausgeführt[2]). 0,8 g von diesem Material und 100 ccm Wasser wurden zusammengeschüttelt und die dabei entstandene zeitweilige Suspension autoklaviert (240° C – 1 Stunde). Es fand keine Dispersion statt. Auch dann, wenn 0,05 n HCl an Stelle von Wasser verwendet wurde, ließ sich keine Dispersion beobachten. Es ließ sich auch das Aluminiumoxyd Al_2O_3 durch ähnliches Verfahren nicht dispergieren.

Es scheint die hydrothermale Dispergierung dieser völlig getrockneten Oxyde durch Autoklavierung nicht möglich zu sein. Um die Dispergierung zu verwirklichen, wäre es notwendig, sich mit den durch Fällungsreaktion neu dargestellten Hydroxyden zu beschäftigen.

Zusammenfassung

Die durch Autoklavierung bei über 100° C beschleunigte Hydrolyse der anorganischen Verbindungen $AlCl_3$, $TiCl_4$, $CuCl_2$, $ZnSO_4$, $Zr(SO_4)_2$, $CdCl_2$, $Ce(NH_4)_2 \cdot (NO_3)_6$, $Th(NO_3)_4$, $UO_2(NO_3)_2$, K_2CrO_4, $K_2Cr_2O_7$, $KMnO_4$, $K_2[Ni(CN)_4]$, $Ni[C_4H_7O_2N_2]_2$, $Ni[N_4H_5C_2O]_2$, KSCN und $Ba(SCN)_2$ wurde studiert. Die dabei beobachteten Veränderungen sind beschrieben.

Die Mischungen von Kieselsäure und Aluminiumhydroxyd mit verschiedenen Mischungsverhältnissen wurden autoklaviert. Es ergab sich kein homogenes Sol oder Gel.

Ebenfalls gelang es nicht, das anhydrische SiO_2 oder Al_2O_3 durch Autoklavierung hydrothermisch zu dispergieren.

Schrifttum

1) a. Katsurai, T., Sci. Papers Inst. Phys. Chem. Research (Tokyo) **12**, 161 (1929); b. Katsurai, T. und T. Watanabe, ibid. **13**, 89 (1930); c. Katsurai, T. und T. Watanabe, ibid. **14**, 189 (1930), d. Katsurai, T., Bull. Chem. Soc. Japan **7**, 257 (1932); e. Katsurai, T., ibid. **7**, 374 (1932); f. Katsurai, T., Kolloid-Z. **64**, 317 (1933); g. Katsurai, T., ibid. **71**, 169 (1935); h. Katsurai, T., ibid. **80**, 291 (1937); i. Katsurai, T., Sci. Papers Inst. Phys. Chem. Research (Tokyo) **35**, 191 (1939); j. Katsurai, T. und T. Kita, Bull. Chem. Soc. Japan **15**, 458 (1940); k. Katsurai, T. und T. Kita, Kolloid-Z. **95**, 41 (1941); l. Katsurai, T. und T. Kita, Sci. Papers Inst. Phys. Chem. Research (Tokyo) **40**, 68 (1942); m. Katsurai, T., Bull. Chem. Soc. Japan **18**, 277 (1943); n. Katsurai, T. und M. Nakahira, J. Colloid Sci. **2**, 289 (1947).

2) Vgl. 1) b, i.
3) Vgl. 1) f.
4) Vgl. 1) c.
5) Vgl. 1) a., 165 ff.
6) Vgl. 1) n.
7) Vgl. 1) j., k., l.
8) Vgl. 6) und 7).

*) Das Material wurde freundlichst von Herrn Dr. S. Uemura, Asahi Glass Co., Tsurumi (Japan) geliefert.

Aus dem Institut für Ernährungsforschung, Potsdam-Rehbrücke

Über die Veränderlichkeit der Stärke unter der Einwirkung von Zellulose, speziell Baumwolle

Von M. Ulmann und B. Wendt

Mit 2 Abbildungen und 9 Tabellen

(Eingegangen am 24. Oktober 1955)

1. Einführung

Bekanntlich handelt es sich bei in wässeriger Lösung vorliegender Stärke in erhöhtem Maße um ein leicht zu Veränderungen neigendes Mischsystem. Es braucht nur an die zu beobachtenden komplizierten Alterungserscheinungen erinnert zu werden. Daher erscheint es als vordringlich, ganz allgemein die Veränderungsmöglichkeiten der Stärke einer eingehenden Untersuchung zu unterziehen.

Insbesondere da auch stets damit zu rechnen ist, daß Unkenntnis über die Labilität der Stärke die Behandlung weiterer Stärkeprobleme erschwert oder die Deutung gewonnener Resultate verfälscht. Es gilt festzustellen, wann, unter welchen äußeren Verhältnissen und weiterhin nach welcher Richtung hin jeweils mit Zustandsänderungen der einzelnen Stärkebestandteile zu rechnen ist. Wichtig ist hierbei, daß auch stets die strukturelle Verschiedenheit der beiden Grundkomponenten der Stärke, der Amylose und des Amylopektins, berücksichtigt wird, welche natürlicherweise mit einer verschiedenen Veränderungsbereitschaft dieser beiden Stärkeanteile unter gegebenen Bedingungen verbunden ist.

Nachdem es im Falle der Alterungserscheinungen bei wässerigen Stärkelösungen unter besonderer Herausstellung dieser Gesichtspunkte gelungen war, weitergehende Einblicke in die hier ablaufenden Prozesse zu gewinnen (1), lag es nahe, spezielle Fragen der Veränderlichkeit von Stärke in wässerigen Lösungen einer entsprechenden Behandlung zu unterziehen. Aus einer ganzen Reihe von Gründen beansprucht die Einwirkung von Zellulose, speziell Baumwolle auf Stärke, besonderes Interesse. Häufig findet man in Arbeiten über eine fraktionierte Trennung der einzelnen Bestandteile von Stärke die Angabe, daß sich mit Hilfe von Baumwolle der Amyloseanteil einer in wässeriger Lösung befindlichen Stärke mehr oder weniger vollständig vom in der Regel in größeren Mengen vorliegenden Amylopektin abtrennen läßt, da Amylose von Zellulose absorbiert wird. Die sich hierbei abspielenden Vorgänge sind jedoch, wie auch aus den sich verschiedentlich widersprechenden Angaben über erhaltene Versuchsergebnisse folgt, recht unübersichtliche.

Für die Gewinnung von näheren Einblicken in die hier vorliegenden Probleme erscheint die Methode der Stärkechromatographie mit Hilfe einer zweiteiligen, sauer-basischen Al_2O_3-Säule ganz besonders geeignet, da sie es in einfacher und schneller Weise gestattet, in einer wässerigen Stärkelösung vorliegende Anteile von Amylose und Amylopektin nebeneinander nachzuweisen. Auch geringste Mengen, wie auch qualitative Veränderungen dieser beiden Stärkekomponenten, geben sich auf der Al_2O_3-Säule noch deutlich zu erkennen.

Die Frage der Adsorption von Stärke oder Anteilen derselben durch Zellulose, es wird meist Baumwolle angewandt, findet man in zahlreichen Arbeiten zur fraktionierten Aufteilung der Stärke in einzelne, sich unterscheidende Bestandteile behandelt. So hat schon C. Tanret (2) 1914 darauf hingewiesen, daß Filtrierpapier oder Watte aus einer Stärkelösung den mit Amylose bezeichneten Anteil der Stärke zu fixieren vermag. Durch kaltes Wasser soll sich der solcherart gebundene Stärkeanteil von der Zellulose nicht abtrennen lassen, teilweise dagegen durch heißes Wasser. M. Samec (3) untersuchte die Sorption der Stärkesubstanzen durch Baumwolle, wobei gefunden wurde, daß die sogenannten Amylokörper unvergleichlich stärker adsorbierbar sind als die anderen Stärkeanteile. E. Pacsu und J. W. Mullen (4) bringen 1%ige Stärkelösungen in der Kälte mit Baumwolle in Berührung. Das Adsorbat von Amylose (β-Amylose) wird durch kaltes Wasser frei von Amylopektin (α-Amylose) gewaschen, während anschließend die Amylose durch heißes Wasser eluiert wird. Weitere Untersuchungen über die Amyloseadsorption durch Papierfasern, wie überhaupt über das Verhalten von Stärke gegenüber Papier, sind von R. W. Kerr und Mitarbeitern (5) durchgeführt worden. Auch T. J. Schoch (6) behandelte zwecks Fraktionierung von Stärke ein kaltes Sol derselben mit Baumwolle, welche, auch nach den Befunden von Schoch, die Amylose (A-Fraktion) festhält, die späterhin durch heißes Wasser, wenn auch nicht quantitativ, abgelöst werden könnte. Als Vorzug dieser Fraktionierungsmethode gegenüber anderen Verfahren wird angegeben, daß bei ihr kein chemischer Abbau eintritt und man eine relativ reine Amylopektinfraktion (B-Fraktion) erhält. Es müßte jedoch damit gerechnet werden, daß die Amylose durch Anteile des Amylopektins verunreinigt ist. Von K. H. Meyer und Mitarbeitern (7) ist Baumwolle ebenfalls verschiedentlich zur fraktionierten Trennung von Stärke verwandt worden. K. H. Meyer und G. C. Gibbens kommen jedoch auf Grund ihrer Untersuchungen zum Schluß, daß es nicht die Baumwolle selbst ist, durch die Amylose adsorbiert wird, sondern letztere soll mit den Fettanteilen der Baumwolle einen Komplex bilden, welcher mit Jod keine Blaufärbung gibt. Eine eventuell ungenügende Abtrennung der Amylose kann durch Ausschaltung der für diese charakteristischen blauen Jodfarbe verschleiert werden. In Fortsetzung dieser Versuche wird zur Bindung von Amylose in einer Lösung in Mischung mit Amylopektin ein Zusatz von Stearinsäure empfohlen.

Schon gelegentlich von Untersuchungen über die Einheitlichkeit von nach verschiedenen Verfahren gewonnenen Präparaten von Amylose (8) und Amylopektin (9) durch Aufnahme von Chromatogrammen auf einer Al_2O_3-Säule hatte sich gezeigt, daß eine einwandfreie Trennung von Amylose und Amylopektin auf Grund der besseren Adsorbierbarkeit von Amylose an Baumwolle nicht so ohne weiteres gelingt. Außerdem war schon damals eine bei diesen Versuchen zu beobachtende Labilität der Stärke besonders aufgefallen. Es zeigte sich, daß unter der Wirkung von Baumwolle Anteile einzelner Stärkekomponenten Veränderungen erfahren können, daß also bei Stärkelösungen bei Gegenwart von Baumwolle mit Eingriffen in den Stärkeverband gerechnet werden muß. Weiterhin war im Zusammenhang mit anderen Arbeiten hervorgetreten, daß sich Baumwollzellulose und Papierzellulose in ihrer Wirkung gegenüber Stärke nicht gleich verhalten.

2. Die Wirkung von Baumwolle auf wässerige Stärkelösungen

Orientierende Versuche

Im allgemeinen wird bei der Abtrennung von Amylose aus einer wässerigen Stärkelösung durch Adsorption an Baumwolle so verfahren, daß man letztere in die nicht zu konzentrierte Stärkelösung einbringt, wonach nach einiger Zeit, während welcher hin und wieder umgeschüttelt wird, die verbleibende Amylopektinlösung von der mit Amylose beladenen Baumwolle abgegossen wird. Die Wirksamkeit der vorgenommenen fraktionierten Trennung von Amylose und Amylopektin, wie auch die Reinheit der gewonnenen Fraktionen ist nicht so ohne weiteres exakt bestimmbar. Häufig wird die von W. Z. Hassid und R. M. Mc. Cready (10) vorgeschlagene „Blauwert"-Methode zur Bestimmung des relativen Gehaltes an Amylose und Amylopektin angewandt. Doch ist diese, wie auch weitere colorimetrische Methoden, infolge der komplizierten Beziehungen zwischen den einzelnen Stärkeanteilen und Jod in ihrer Anwendbarkeit begrenzt und häufig recht unsicher.

Dagegen läßt sich unter Verwendung einer Al_2O_3-Säule (8), (9) mit anschließender Durchgabe von J-JK-Lösung in eindeutiger Weise feststellen, ob es sich bei einer gewonnenen Amylopektinlösung um wirklich reines Amylopektin handelt, ob sie durch Amylosebeimengungen verunreinigt ist oder ob unter der Einwirkung der Baumwolle irgendwelche Veränderungen des Amylopektins vor sich gegangen sind.

Bei den Untersuchungen über die Beeinflußbarkeit von in wässeriger Lösung vorliegender Stärke durch Zellulose wurde stets von durch Verkleisterung bei 100° (5 Min.) gewonnenen 0,1%igen Solen von käuflicher Kartoffelstärke ausgegangen. Zur ersten Orientierung über die Art der Wirkung von Baumwolle, wie auch anderer Materialien, gegenüber solchen verdünnten Stärkesolen, wobei besonderer Wert auf eine möglichst innige Berührung der Stärkeanteile mit angewandten Adsorbentien gelegt werden sollte, ist so verfahren worden, daß die Kartoffelstärkelösung mit Hilfe beispielsweise eines Baumwollfadens aus einem Gefäß in ein zweites, tiefer liegendes Gefäß übergehebert wurde.

Nach Übergang von 5 cm³ Lösung im Verlaufe von einigen Stunden wurde in üblicher Weise von dieser Lösung ein Chromatogramm auf einer sauer-basischen Al_2O_3-Säule hergestellt. Wie die in Tab. 1 gebrachten Angaben über die erhaltenen Chromatogramme zeigen, hat man es besonders bei Baumwolle mit einem Stoff zu tun, der eine Stärkelösung in starkem Maße zu verändern vermag.

Während von den Komponenten einer unbehandelten Stärkelösung das Amylopektin auf dem oberen, sauren Teil einer Al_2O_3-Säule festgehalten wird (nach Joddurchgabe tritt

Tabelle 1

Chromatographische Hinweise auf den Einfluß verschiedener Fasermaterialien auf eine Stärkelösung (0,1%)

Fasermaterial	Chromatographische Zonen oben: Al_2O_3 sauer Farbe (Höhe in mm)	unten: Al_2O_3 basisch Farbe (Höhe in mm)
Lösung unbehandelt	violett (46)	hellblau (10) – blau (20) – hellblau (14)
Glaswolle	violett (46)	hellblau (16) – blau (20) – blaßblau (49)
Perlongewebe	violett (46)	hellblau (13) – blau (21) – blaßblau (50)
Schafwolle	violett (36)	blau (6)
Zellstoff	violett (50)	hellviolett, bläulicher Ton (13)
Baumwollgarn	blau (26)	violett (11) – rotviolett (4)
rohe Baumwolle	blau (25)	hellviolett (3) – violett (10) – rotviolett (6)

hier eine violette Zone auf), die Amylose den sauren Säulenteil passiert und erst auf dem unteren, basischen Säulenteil adsorbiert wird (Jod gibt Blaufärbung) und man bei den in Berührung mit Glaswolle oder Perlongewebe gestandenen Stärkelösungen ein praktisch unverändertes Chromatogramm erhält, wird eine Stärkelösung von den übrigen untersuchten Fasermaterialien in verschiedenster Art verändert. Bei Schafwolle erscheint in geringem Maße die violette Amylopektinzone des Chromatogramms und wesentlich die blaue Amylosezone verkürzt. Schafwolle adsorbiert sowohl Amylose wie auch Amylopektin. Entfettete Schafwolle zeigt praktisch ein gleiches Verhalten wie unentfettetes Material. Bei Zellwolle ist die blaue Zone verschwunden, Amylose wird von Zellwolle adsorbiert, im Gegensatz zu Amylopektin, von dem ein geringer Teil auch auf dem unteren, basischen Säulenteil erscheint; auch hier tritt außer auf dem oberen, sauren Säulenteil auf dem unteren eine violette Zone auf. Bei der Einwirkung von Baumwolle treten weitere einschneidende Veränderungen des Chromatogramms hervor. Abgesehen davon, daß auch hier Stärkeanteile durch die Baumwolle festgehalten werden, findet eine grundlegende Veränderung der Adsorptionsfähigkeit eines Teiles der Amylose wie auch des Amylopektins an der Al_2O_3-Säule statt. Der durch die Baumwolle nicht adsorbierte Anteil der Amylose der Stärkelösung passiert nicht mehr wie bei einer unbehandelten Lösung das saure Al_2O_3, sondern wird durch dasselbe festgehalten. Weiterhin findet man die violette Zone des Amylopektins nur im unteren, basischen Säulenteil, statt wie bei der unbehandelten Lösung im oberen, sauren Teil der Al_2O_3-

Säule. Derart in seiner Adsorptionsfähigkeit verändertes Amylopektin war auch im Falle der Einwirkung von Zellstoff aufgetreten. Außer diesen in ihrer Adsorptionsfähigkeit veränderten Stärkebestandteilen beobachtet man beim Arbeiten mit Baumwolle im unteren Säulenteil das Auftreten einer rötlichvioletten Zone, was auf Abbauvorgänge der Stärkebestandteile hinweist.

Werden die beschriebenen Abheberversuche unter Stickstoff durchgeführt, so beobachtet man praktisch keine Änderung der Resultate, was darauf hinweist, daß es sich bei den eingetretenen Veränderungen im Stärkeverbande nicht um durch den Luftsauerstoff bedingte, oxydative Reaktionen handeln dürfte.

Versuche mit einer Baumwollsäule

Das bei den orientierenden Abheberversuchen von verdünnten Stärkelösungen mit Hilfe von verschiedenen Fasermaterialien hervorgetretene besondere Verhalten der Baumwollfasern war Veranlassung, entsprechende Versuche mit größeren Baumwollmengen bei Anwendung einer einfachen Versuchsanordnung durchzuführen. Hierbei wurde das in vieler Hinsicht eigenartige Verhalten der Baumwolle voll bestätigt. Darüber hinaus ergaben sich weitergehende Einblicke in die verschiedenen, sich überschneidenden Prozesse der Einwirkung der Baumwolle auf die einzelnen Stärkekomponenten, welche eindeutig das viel einschneidendere und kompliziertere Verhalten von Baumwolle im Vergleich mit anderen Zellulosefasern hervortreten lassen.

Es wurden jeweils 5 ccm einer in der Regel 0,1%igen Stärkelösung oder bei weiteren Versuchen mit einzelnen Stärkekomponenten (Amylose und Amylopektin) 0,05%igen Lösungen durch ein mit 2 g Baumwollfasern gestopftes, übliches, für die Al_2O_3-Adsorptionsversuche verwandtes Glasrohr von 8 mm Innendurchmesser, in welchem die 2 g Fasern eine etwa 16 cm hohe Schicht einnehmen, gegeben. Von den Durchläufen wurden mit Hilfe der üblichen, 2-teiligen, sauer-basischen Al_2O_3-Säule Chromatogramme hergestellt, die jeweils in einfacher Weise erkennen lassen, welche Anteile der ursprünglichen Versuchslösung von der Baumwolle nicht adsorbiert oder welche verändert waren.

Werden 5 ccm einer 0,1%igen Kartoffelstärkelösung durch einen Überschuß, d. h. durch 2 g Baumwollfasern gegeben, die vorher mit 5 ccm Wasser angefeuchtet waren, so findet man starke Veränderungen in der durchgelaufenen Lösung gegenüber der ursprünglichen Zusammensetzung derselben. Nach den bisher in der Literatur bekannten Angaben, wonach Baumwolle Amylose adsorbiert und Amylopektin passieren läßt, war zu erwarten gewesen, daß die von der Baumwollsäule ablaufende Flüssigkeit nur noch Amylopektin enthält. Die beschriebenen Abheberversuche vermittelst Baumwollfäden, bei denen ein Überschuß der Stärkelösung gegenüber der Baumwolle vorlag, hatten schon darauf hingewiesen, daß beide Stärkekomponenten teilweise von der Baumwolle adsorbiert, teilweise dagegen verändert werden. Es handelte sich in der Hauptsache um Veränderungen der Amylose und des Amylopektins, die zu andersartigen Adsorptionsverhältnissen führten. Die Säulenchromatographie mit der 2-teiligen, sauer-basischen Al_2O_3-Säule zeigte nun ebenfalls, wie aus der Tab. 2 ersichtlich ist, daß das erwartete Amylopektin in der durch die Baumwollsäule hindurchgetretenen Lösung, die damit einem großen Überschuß von Baumwolle ausgesetzt war, nur zum Teil vorliegt, und daß auch nur ein Teil der Amylose von der Baumwolle adsorbiert worden ist. Weitere Amylosemengen, wie auch Amylopektinmengen, sind verändert, sie werden nicht mehr, wie in normalen Fällen, im basischen bzw. sauren Teil der Al_2O_3-Säule adsorbiert. Die Amylose wird statt im basischen schon im oberen, sauren Teil festgehalten, und das Amylopektin wird erst im basischen Gebiet der Säule adsorbiert, ein Befund, den auch die Überheberversuche erbracht hatten. Weiterhin tritt auch hier, in weiterer Bestätigung letzterer Versuchsreihen, im basischen Säulenteil eine rotviolette Zone auf, für die teilweise abgebaute Stärkeanteile verantwortlich zu machen sind.

Tabelle 2

Veränderungen einer 0,1%igen Stärkelösung bei Durchgabe durch einen Überschuß von Baumwolle

Stärkelösung	Chromatographische Zonen oben: Al_2O_3 sauer Farbe (Höhe in mm)	unten: Al_2O_3 basisch Farbe (Höhe in mm)
unbehandelt	violett (40)	blau (16) – hellblau (8)
Baumwolleinwirkung	blau (10)	hellviolett (6) – rotviolett (6)

Häufig beobachtet man auf Chromatogrammen von mechanisch weniger beanspruchten Stärkelösungen am oberen Ende der chromatographischen Al_2O_3-Säule eine schmale, dunkelblauviolette Zone, die auf Grund früherer Untersuchungen höher aggregierten Amylopektinanteilen entspricht. Diese werden von Baumwolle leicht festgehalten, so daß sie auf den Chromatogrammen von mit Baumwolle behandelten Stärkelösungen stets fehlen.

Von K. H. Meyer und G. C. Gibbens (7) war aus Versuchen über die Adsorptionsfähigkeit von Stärke an Baumwolle gefolgert worden, daß es nicht die Baumwolle selbst ist, die die Amylose aus einer Stärkelösung adsorbiert, sondern es sollen für diesen Effekt Fettanteile der Baumwolle verantwortlich sein. Wenn auch die Tatsache zu Recht besteht, daß Fettsäuren und wohl auch andere Begleitstoffe der Baumwolle Amylose zu einem für Jod nicht anfärbbaren Komplex zu binden vermögen, so lassen sich doch diese Beobachtungen nicht so weit verallgemeinern, daß die Adsorptionsfähigkeit der Baumwolle für Amylose in Zweifel gestellt wird. Tab. 3 bringt Versuche bei Anwendung von 20 Stunden mit Äther extrahierter Baumwolle.

Wie ersichtlich, entsprechen die mit entfetteter Baumwolle erhaltenen Resultate denjenigen der mit Rohbaumwolle gewonnenen.

Auch entfettete Baumwolle adsorbiert Amylose und in geringem Maße auch Amylopektin, verändert Anteile beider Stoffe in ihrem Adsorptionsvermögen gegenüber Al_2O_3 und baut weitere Stärkeanteile ab.

Tabelle 3

Veränderung einer 0,1%igen Stärkelösung bei Durchgabe durch entfettete Baumwolle

Stärkelösung	Chromatographische Zonen oben: Al_2O_3 sauer Farbe (Höhe in mm)	unten: Al_2O_3 basisch Farbe (Höhe in mm)
unbehandelt	violett (40)	blau (16) – hellblau (8)
Baumwolleinwirkung:		
1. Durchlauf	hellbläulich (10) – hellviolett (23)	hellviolett (15) – rotviolett (2)
2. Durchlauf	hellbläulich (11) – hellviolett (23)	hellviolett (14) – rotviolett (2)

In gleicher Art wie mit entfetteter Baumwolle wurden auch Versuche mit gebäuchter Baumwolle durchgeführt. Die erhaltenen Resultate entsprachen praktisch den Ergebnissen der vorhergehenden Versuche.

Wird der Baumwollüberschuß gegenüber einer Stärkelösung, wie er bei vorliegenden Versuchen vorgelegen hat, verringert, oder, was praktisch auf das Gleiche herauskommt, werden durch ein und dieselbe Baumwollsäule immer neue Mengen von frischer Stärkelösung gegeben, so muß sich die Zusammensetzung der die Baumwolle passierenden Stärkelösungen im Maße der Beladung der Baumwolle mit in der Hauptsache Amyloseanteilen natürlicherweise wesentlich verändern. Abb. 1 bringt schematisch eine derartige Versuchsreihe. Es wurden aufeinander folgend jeweils 5 cm³ einer 0,1%igen Stärkelösung durch eine 2 g Baumwolle ent-

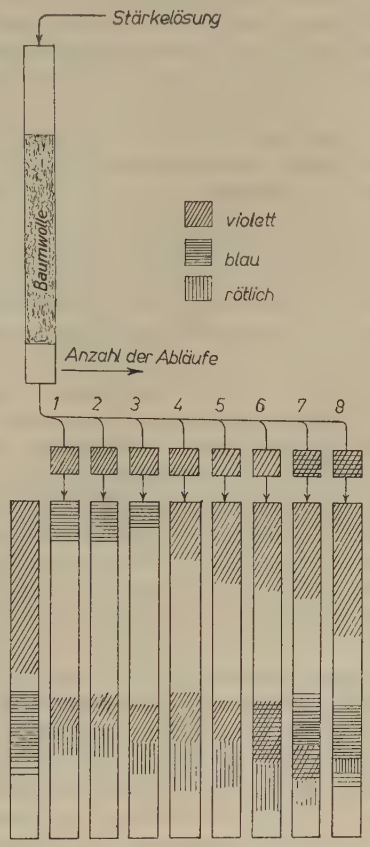


Abb. 1. Schematische Darstellung der Farbgebung mit Jod und der Chromatogramme einer in Mengen von jeweils 5 cm³ durch Baumwolle (2 g) gegebenen Stärkelösung (0,1%)

haltende Säule gegeben und der Substanzbestand von den die Baumwolle passierenden Lösungsmengen auf chromatographischem Wege festgestellt. Gleichzeitig wurde mit einigen Tropfen Lösung der bei Jodzugabe auftretende Farbton bestimmt, um zu zeigen, wie wenig spezifisch diese häufig angewandte Art der Charakterisierung von Stärkelösungen ist. Nach etwa 8–9 Durchläufen, d. h. nachdem etwa 40 cm³ 0,1%iger Stärkelösung 2 g Baumwolle passiert haben, ist der Überschuß der Stärke gegenüber von nicht beladenen Baumwollanteilen so groß geworden, daß die spezifischen Wirkungen der Baumwolle nicht mehr in Erscheinung treten und

das Chromatogramm der durchgegebenen Lösung demjenigen der Ausgangslösung praktisch gleicht.

Betrachtet man im einzelnen die bei sukzessiver Durchgabe einer Stärkelösung durch ein und dieselbe Baumwollsäule durch letztere bedingten Veränderungen der Lösung, so findet man zwischen dem 1. und dem 8. Durchlauf der Stärkelösung durch die Baumwollsäule in den ablaufenden Lösungen eine ganz verschiedene Zusammensetzung des Bestandes der einzelnen Stärkekomponenten, die sich auf den Al_2O_3-Chromatogrammen mehr oder weniger deutlich widerspiegelt. Gegenüber den ersten 5 cm³ Stärkelösung, welche die Baumwolle passieren, wobei Amylose und auch Amylopektin adsorbiert werden und andere Teile dieser beiden Stoffe mit verändertem Adsorptionsvermögen aus der Baumwolle austreten, außerdem auch teilweise abgebaute Stärke nachzuweisen ist, finden weitere Mengen durchgegebene Stärkelösung immer weniger durch Adsorption von Stärkeanteilen nicht besetzte Baumwolle vor. Das hat zur Folge, daß immer geringere Mengen von Amylose in ihrer Adsorptionsfähigkeit verändert werden und demnach immer weniger an veränderter Amylose aus der Baumwollsäule austritt. Bei Durchgabe der 4. und 5. cm³-Lösung durch die Baumwollsäule tritt keine veränderte Amylose mehr aus derselben aus. Weiterhin, wenn die Baumwolle an Amylose immer mehr gesättigt ist, findet man wieder Amylose in der austretenden Lösung, und zwar im unteren Teil der Al_2O_3-Säule, d. h. in unverändertem Zustande. Auch Amylopektin erscheint mit zunehmenden Lösungsmengen in unverändertem Zustande in reichlicheren Mengen, so daß bei der 8. Durchgabe von 5 cm³ Stärkelösung kaum mehr etwas von der Baumwolle festgehalten sein kann. Mit steigender Absättigung der Baumwolle findet man auf der chromatographischen Säule auch immer weniger teilweise abgebaute Stärke, die sich durch eine rotviolette Zone im unteren Säulenteil zu erkennen gibt, die immer schmäler wird.

Werden Stärkelösungen mit größeren Mengen von Baumwolle in Berührung gebracht, so findet man auf den Chromatogrammen der durch die Baumwollsäule gegebenen Lösungen auch größere Mengen von in ihrem adsorptiven Verhalten veränderter Amylose und Amylopektin. Ein entsprechend den in Abb. 1 schematisch wiedergegebenen Chromatogrammen durchgeführter Versuch, bei dem die Baumwollsäule statt 2 g Baumwolle 3 g enthielt, ist in Tab. 4 wiedergegeben. Wie ersichtlich, werden durch 3 g Baumwolle gegenüber 2 g Baumwolle von der jeweils durch dieselbe durchgegebenen Menge Stärkelösung entsprechend größere Mengen umgewandelt.

Tabelle 4

Veränderungen einer 0,1%igen Stärkelösung bei sukzessiver Durchgabe von jeweils 5 cm³ durch 3 g Baumwolle

Stärkelösung	Chromatographische Zonen oben: Al_2O_3 sauer Farbe (Höhe in mm)	unten: Al_2O_3 basisch Farbe (Höhe in mm)
unbehandelt	violett (36)	blau (18) – hellblau (8)
Baumwolleinwirkung:		
1. Durchlauf	blau (9)	violett (13) – rotviolett (8)
2. Durchlauf	blau (16)	violett (16) – rotviolett (8)
3. Durchlauf	blau (14)	violett (14) – rotviolett (8)
4. Durchlauf	blau (6) – hellviolett (10)	violett (17) – rotviolett (8)

Nicht unerwähnt soll bleiben, daß quantitative Schlüsse aus den auf den Chromatogrammen erscheinenden Zonenhöhen nicht abgeleitet werden dürfen, da, wie früher verschiedentlich gezeigt wurde, verdünnte Stärkelösungen in bezug auf ihre Adsorptionsfähigkeit an Al_2O_3 kein streng additives Verhalten zeigen. Außerdem können sich blaue und violette Farbtöne dazwischen teilweise überdecken. Nichtsdestoweniger erweist die Al_2O_3-Chromatographie auch im Falle der Untersuchung der Einwirkung von Baumwolle auf Stärke ihre vielseitige Anwendbarkeit als Nachweismethode für die einzelnen Komponenten der nativen Stärke, wie auch für deren Umwandlungs- und Abbauprodukte. Während die einzelnen Abläufe durch die Baumwollsäule (Ablauf 1–8) bei Zugabe einiger Tropfen von J-JK-Lösung in einem mehr oder weniger reinen Violett-Ton erscheinen (vgl. Abb. 1) und dadurch mehr oder weniger reine Amylopektinlösungen vortäuschen und man entsprechend auch die adsorbierte Amylose als einheitlich annimmt, zeigen die Chromatogramme auf Al_2O_3 eindeutig, daß eine mit Baumwolle behandelte Stärkelösung in keinem Falle eine reine, einheitliche Amylopektinlösung ergibt. Im günstigsten Falle ist sie wohl frei von nativer Amylose, aber nicht frei von verschiedenen, veränderten Anteilen der Stärke. In die hier vorliegenden, komplizierten Verhältnisse gewährt die Al_2O_3-Chromatographie somit wertvolle Einblicke.

Zusammenfassend ergibt sich, daß bei Vorliegen von Baumwolle in großem Überschuß

aus einer Stärkelösung hauptsächlich Amylose, aber in geringen Mengen auch Amylopektin adsorbiert wird, daß ein Teil beider Stärkekomponenten insoweit verändert wird, daß sich ihr Adsorptionsverhältnis gegenüber Al_2O_3 und teilweise auch gegenüber Baumwolle ändert, wobei jedoch ihre Farbgebung mit Jod die gleiche bleibt, und daß weitere Anteile der Stärkebestandteile einen so weit fortgeschrittenen Abbau erfahren, daß sie auf der Al_2O_3-Säule mit Jod eine rotviolette Farbtönung geben.

3. Zur Frage der Eluierbarkeit von an Baumwolle adsorbierter Stärke

Über die Eluierbarkeit von an Baumwolle adsorbierten Stärkebestandteilen durch kaltes oder heißes Wasser liegen nur sich widersprechende Angaben vor, wobei meist angegeben wird, daß sich Amylose durch heißes Wasser eluieren ließe. Auch mit Pufferlösungen sind Eluierungsversuche durchgeführt worden (11). Wie eine chromatographische Untersuchung der durch Wasser eluierbaren Stärkeanteile ergab, handelt es sich hier um recht komplizierte Verhältnisse.

Tabelle 5

Chromatogramme der Eluierungslösungen von an Baumwolle adsorbierten Stärkeanteilen

Lösung	Chromatographische Zonen oben: Al_2O_3 sauer Farbe (Höhe in mm)	unten: Al_2O_3 basisch Farbe (Höhe in mm)
Stärkelösung unbehandelt	violett (40)	blau (16) – hellblau (8)
Baumwolleinwirkung:		
1. Durchlauf (5 cm³)	blau (17)	hellviolett (14) – rotviolett (4)
1. Eluieren (5 cm³)	blau (14)	hellviolett (9) – rotviolett (1)
2. Eluieren (5 cm³)	blau (4)	farblos

Aus den Angaben der Tab. 5, welche die Resultate einer Versuchsreihe bringt, bei welcher nach Durchgabe von 5 cm³ einer Stärkelösung durch eine Baumwollsäule (1. Durchlauf) durch diese anschließend 2 mal je 5 cm³ Wasser (1. und 2. Elution) gegeben wurde, ist ersichtlich, daß weder Amylose noch Amylopektin in ihrem nativen Zustande austreten, sondern nur die in ihrer Adsorptionsfähigkeit gegenüber Al_2O_3 veränderten Formen, wie auch mit Jod eine rotviolette Farbtönung gebende Abbauprodukte. Dabei bleibt dahingestellt, wie weit es sich bei den aus der Baumwollsäule eluierten Stärkemengen um wirklich adsorbiert gewesene Anteile handelt, oder ob es nicht nur die zum größten Teil kapillar festgelegten Anteile sind, die durch das durchgegebene Wasser herausgespült werden. Eluierungsversuche nach einer erneuten Stärkedurchgabe (2. Durchlauf) ergaben, wie aus der Tabelle ersichtlich, ein entsprechendes Resultat. In keinem Falle ließ sich die Baumwollsäule von der Gesamtmenge der gebundenen Stärkebestandteile durch kaltes Wasser frei waschen. Auch bei Anwendung von heißem Wasser lassen sich nicht so ohne weiteres einheitliche Eluate erhalten, und ein Teil der Stärkebestandteile bleibt nicht eluierbar fest an der Baumwolle haften.

4. Isolierte Präparate von Amylose und Amylopektin im Verhalten gegenüber Baumwolle

Verschiedentlich (7), (8) ist schon darauf hingewiesen worden, daß nach einem der bekannten Verfahren isolierte Präparate von Amylose oder Amylopektin in ihrer Einheitlichkeit und damit auch in ihrem adsorptionsmäßigen Verhalten nicht mit der Amylose und dem Amylopektin des nativen Stärkekornes identisch sind. Nachdem sich gezeigt hatte, daß die Komponenten einer nativen Stärkelösung unter dem Einfluß von Baumwolle ähnliche Veränderungen erleiden, wie sie nach den Abtrennungsoperationen derselben hervorgetreten waren, interessierte es festzustellen, inwieweit der bei wässerigen Lösungen von verkleisterter Stärke festgestellte Einfluß von Baumwollfasern auf die einzelnen Stärkekomponenten auch nach Abtrennung derselben aus dem ursprünglichen nativen Verbande, also nach teilweiser Veränderung derselben, nachzuweisen sein würde. Orientierende Versuche, bei welchen Lösungen isolierter Präparate durch einen Baumwollfaden abgehebert wurden, hatten keinen Einfluß desselben auf den Bestand der Lösung erkennen lassen. Zur näheren Untersuchung des Verhaltens von reinem Amylopektin wurde ein nach K. H. Meyer (12) gewonnenes Präparat nach Herstellung einer 0,05%igen wässerigen Lösung durch eine Baumwollsäule gegeben. Wie aus den Angaben der Tab. 6 ersichtlich ist, wird eine, wenn auch kleine, Menge des Amylopektins durch die Baumwolle festgehalten. Die durchgegangenen Anteile sind in ihrer Adsorptionsfähigkeit durch Al_2O_3 jedoch nicht weiter verändert worden. Somit wird ein durch Isolierungsoperationen verändertes Amylopektin durch Baumwolle nicht weiter ver-

ändert, im Gegensatz zu dem Amylopektin, das in nativem Zustande noch in Gemeinschaft mit Amylose in einer wässerigen Stärkelösung vorliegt.

Tabelle 6

Verhalten einer 0,05%igen Amylopektinlösung gegenüber Baumwolle

Amylopektinlösung	Chromatographische Zonen oben: Al_2O_3 sauer Farbe (Höhe in mm)	unten: Al_2O_3 basisch, Farbe (Höhe in mm)
unbehandelt	violett (20) – hellviolett (30)	violett (20)
Baumwolleinwirkung:		
1. Durchlauf	violett (18) – hellviolett (16)	blaßviolett (17)
2. Durchlauf	violett (18) – hellviolett (18)	blaßviolett (17)

Tabelle 7

Verhalten einer 0,05%igen Amyloselösung gegenüber Baumwolle

Amyloselösung	Chromatographische Zonen oben: Al_2O_3 sauer Farbe (Höhe in mm)	unten: Al_2O_3 basisch, Farbe (Höhe in mm)
Präparat nach K. H. Meyer, unbehandelt	blau (10)	hellblau (7) – blau (24)
Baumwolleinwirkung:		
1. Durchlauf	dunkler blau (10)	hellblau (12)
2. Durchlauf	dunkler blau (10)	hellblau (17)
Amylose bei 63° C aus suspendierter Stärke gewonnen, unbehandelt	blau (3)	blau (12)
Baumwolleinwirkung:		
1. Durchlauf	blau (12)	farblos
2. Durchlauf	blau (8)	farblos

Dem Amylopektin entsprechend mit Amylosepräparaten durchgeführte Versuche sind in Tab. 7 wiedergegeben. Ein nach K. H. Meyer (12) gewonnenes Präparat ergab nach Durchgang durch die Baumwollsäule ein im oberen, sauren Säulenteil wesentlich vertieftes Blau, während die im unteren, basischen Teil adsorbierten Anteile heller geworden sind. Wendet man bei der gleichen Menge an Baumwolle um die Hälfte verdünntere, also 0,025%ige Amyloselösungen an, so tritt nur im oberen Säulenteil die Amylosezone auf.

Ähnliche Chromatogramme erhält man, wie gleichfalls aus Tab. 7 zu ersehen ist, falls man auf eine Lösung von bei 63° C aus suspendierter Stärke herausgelöster, niedermolekularer Amylose, es handelt sich hier auch um eine sehr verdünnte Lösung, Baumwolle einwirken läßt. Damit hat sich gezeigt, daß Baumwolle wesentliche Anteile auch von aus ihrem natürlichen Verbande abgetrennter Amylose zu adsorbieren vermag, und zwar diejenigen Anteile, welche die saure Al_2O_3-Säule zu passieren vermögen und nur durch die basische Säule adsorbierbar sind. Die in ihrem Adsorptionsvermögen an Al_2O_3 gegenüber dem nativen Zustande veränderten Amyloseanteile werden durch Baumwolle hingegen nicht festgehalten.

Vergleicht man zusammenfassend das Verhalten von noch im nativen Zustande und noch im natürlichen Gemisch vorliegendem Amylopektin und Amylose mit dem Verhalten der isolierten Präparate gegenüber Baumwolle, so findet man grundsätzlich keine Unterschiede. Baumwolle-Einwirkung auf native Stärke und die Wirkung von Isolierungsoperationen der Amylose und des Amylopektins führen zu sich entsprechenden Änderungen im adsorptiven Verhalten gegenüber Al_2O_3 von Anteilen beider Stärkekomponenten und zu Abbauerscheinungen.

Die im unveränderten Zustande verbliebenen Anteile der Amylose werden von Baumwolle adsorbiert, eventuell auch geringe Mengen von nativem Amylopektin. Die in ihrer Adsorptionsfähigkeit veränderten Stärkeanteile hingegen, ganz gleich, ob die Änderung unter der Einwirkung von Baumwolle oder während der Isolierungsoperationen derselben eingetreten ist, werden von Baumwolle nicht adsorbiert, ebenso passieren mit Jod Rotviolettfärbung gebende Abbauprodukte der Stärke eine Baumwollsäule.

5. Zur Frage der veränderten Stärkekomponenten

Die unter der Einwirkung von Baumwolle auf Lösungen verkleisterter Kartoffelstärke zu beobachtenden Änderungen eines Teiles der in den Lösungen vorliegenden Amylose und des Amylopektins im adsorptiven Verhalten gegenüber Al_2O_3 gleichen Änderungen von Anteilen von Amylose und Amylopektin, wie sie bei Isolierung dieser beiden Stärkekomponenten in Erscheinung treten (8), (9) und wie man sie auch beim Altern von Stärkelösungen beobachtet (1). Es handelt sich hier, wie ersichtlich, um einen Erscheinungskomplex, der bei Stärkelösungen ganz allgemein zu beobachten ist und der auf gegenüber äußeren Einwirkungen empfindlichere Anteile von Amylose und Amylopektin zurückzuführen ist. Um sicher zu gehen,

daß das Vorliegen von gegenüber der Hauptmenge der Stärke labileren Anteilen derselben nicht eventuell mit der vorgenommenen Verkleisterung der Stärke in Zusammenhang steht, sind auch Versuche mit mechanisch bearbeiteter und dadurch teilweise wasserlöslich gewordener Kartoffelstärke durchgeführt worden.

Tabelle 8

Veränderungen einer durch mechanische Bearbeitung teilweise wasserlöslich gewordenen Stärke durch Baumwolle (etwa 0,05%)

Stärkelösung	Chromatographische Zonen oben: Al_2O_3 sauer Farbe (Höhe in mm)	unten: Al_2O_3 basisch, Farbe (Höhe in mm)
unbehandelt	hellviolett (11)	hellblau (13)
Baumwolleinwirkung	hellblau (11)	hellviolett (11)

Nach 15 Minuten langem Verreiben von Stärke in einer Reibschale und Aufschlämmen derselben in kaltem Wasser wurden von der resultierenden etwa 0,05%igen Lösung vor und nach Durchgabe durch eine Säule von 2 g Baumwolle Chromatogramme hergestellt. Wie die Angaben der Tab. 8 zeigen, beobachtet man auch hier ein verändertes Adsorptionsvermögen von Anteilen der mit Baumwolle in Berührung gekommenen Stärkelösung von Anteilen der Amylose und des Amylopektins. Man hat das gleiche Bild, wie es auch Lösungen von verkleisterter Stärke geben, welche Verhältnisse beispielsweise in Tab. 2 wiedergegeben worden waren.

Nachdem somit feststeht, daß die Art des in-Lösung-Bringens einer Stärke in keinem Zusammenhang mit dem Auftreten von in ihrem Adsorptionsvermögen gegenüber Al_2O_3 veränderten Stärkekomponenten steht, wäre noch dem eventuellen Einwande zu begegnen, daß die Stärkeanteile mit verändertem Adsorptionsvermögen schon von Anfang an im nativen Stärkekorn vorgelegen haben. Man könnte annehmen, daß sie bei der üblichen Herstellung eines Stärkechromatogrammes durch die Hauptmenge der Stärkebestandteile überlagert werden und sich damit einem Nachweis entziehen. Erst in Fällen, wo entweder die Amylose oder das Amylopektin durch Adsorption oder durch eine andere Abtrennungsoperation aus den ursprünglichen Stärkelösungen entfernt worden sind, würden die in geringeren Mengen vorliegenden Anteile von Amylose und Amylopektin, denen ein andersartiges Adsorptionsvermögen eigen ist, in Erscheinung treten. Wenn auch die Möglichkeiten des Verdeckens der Farbtönungen, blau durch violett oder umgekehrt, auf der chromatographischen Säule als sehr unwahrscheinlich anzusprechen sind, beispielsweise würden Amylopektinanteile, die normalerweise auf dem oberen, sauren Säulenteile eine hellviolette Zone geben, kaum das Blau von veränderter Amylose verschleiern, so erscheint es doch als wichtig, auch andere Tatsachen zur Klärung der hier vorliegenden Frage heranzuziehen.

Gegen die Annahme, daß es sich bei der Wirkung von beispielsweise Baumwollfasern auf Stärkelösungen außer um eine durch selektive Adsorption von Amylose bewirkte Trennung derselben von Amylopektin, darüber hinaus um eine weitere fraktionierte Unterteilung der Amylose und des Amylopektins in jeweils zwei Anteile handelt, von denen der eine durch die Baumwolle nicht festgehalten wird und außerdem auch auf der Al_2O_3-Säule andere Adsorptionsverhältnisse zeigt als die von der Baumwolle adsorbierten Anteile, sprechen verschiedene Beobachtungen.

Wird eine Stärkelösung durch eine Baumwollsäule gegeben, so gibt diese Lösung auf dem Al_2O_3-Chromatogramm auf dem oberen, sauren Säulenteil eine Amylosezone und nicht auf dem unteren, basischen Säulenteil. Die hier unten zu erwartenden Amylosemengen werden von der Baumwolle festgehalten, die jedoch nicht in der Lage ist, die andersartigen Anteile zu adsorbieren. Werden durch die gleiche Baumwollsäule weitere Mengen von Stärkelösung gegeben, so beobachtet man, wie die schematische Darstellung der Abb. 1 zeigt, eine Abnahme der Amylosezone. Man darf annehmen, daß in der Baumwollsäule bei weiterer Lösungsdurchgabe immer weniger noch durch Amylose unbesetzte Stellen vorliegen, wodurch die Umwandlungswirkung der Baumwolle zurückgeht und damit auf dem oberen Teil der Al_2O_3-Säule immer weniger der umgewandelten Amylose erscheint. Würde es sich bei der Wirkung der Baumwolle nur darum handeln, daß sie einen Amyloseanteil adsorbiert, einen anderen passieren läßt, müßten die oberen Chromatogrammzonen der veränderten Amylose nach jedem Durchgang der Stärkelösung durch die Baumwolle gleich bleiben.

Wird weiterhin ein Präparat von isolierter Amylose, welches, wie schon mehrfach gezeigt, durch eine Al_2O_3-Säule in zwei verschiedene Anteile, die sich adsorptionsmäßig unterscheiden, getrennt werden kann, durch eine Baumwollsäule gegeben, so beobachtet

man, wie aus den Angaben der Tab. 7 zu ersehen ist, daß unter der Einwirkung der Baumwolle sich die Menge der ursprünglich vorgelegenen, am oberen, sauren Säulenteil adsorbierten Anteile vergrößert hat; man beobachtet eine Farbvertiefung beziehungsweise Zonenvergrößerung gegenüber der entsprechenden Zone der ursprünglichen Amyloselösung. Diese neu in Erscheinung tretenden Amyloseanteile können nur durch Umwandlung anderer Anteile, die an sich, im ursprünglichen Zustande, durch basisches Al_2O_3, wie auch von Baumwolle adsorbiert werden, entstanden sein. Bestünde die Wirkung der Baumwolle nur darin, daß sie einen Anteil der Amylose adsorbiert, einen anderen, schon von Anfang an vorgelegenen, andersartigen Anteil passieren ließe, so müßten sich die Zonen am oberen, sauren Säulenteil der beiden Chromatogramme gleichen, was jedoch nicht der Fall ist. Es kann sich daher bei den im oberen Säulenteil adsorbierten Amyloseanteilen im Falle der Durchgabe der Amyloselösung durch Baumwolle nur um die Summe von ursprünglich schon vorhandenem und durch Baumwolleinwirkung umgewandeltem Material handeln.

Wenn es somit feststehen dürfte, daß die in ihrem Adsorptionsvermögen veränderte Amylose und das veränderte Amylopektin erst im Verlaufe der Einwirkung von Baumwolle oder auch infolge andersartiger Einwirkungen auftreten, und zieht man in Betracht, daß man in den betrachteten Fällen stets auch das Vorkommen von weiter abgebauten, mit Jod rötlichviolette Farbtönungen gebenden Abbauprodukten beobachtet, so liegt die Annahme nahe, daß es sich bei der in adsorptiver Hinsicht veränderten Amylose, wie dem veränderten Amylopektin um den ersten Schritt zu einem weiteren Abbau handelt.

Damit ergäbe sich für die native Stärke und die ersten Stufen ihres Abbaues nachstehendes Bild. Die in der Stärke vorliegenden Molekülgruppen von Amylose und Amylopektin bestehen aus verschiedenen, labilen Anteilen. Im Falle der Amylose geben diese Anteile mit Jod Blaufärbung und werden von basischem Al_2O_3, nicht aber von saurem Al_2O_3 adsorbiert. Bei Vorliegen von abbauend wirkenden Umständen, so beim Versuch, die Amylose aus dem Gesamtverbande der Stärke abzutrennen, oder beim Altern oder unter der Einwirkung von Baumwolle werden die labileren Amyloseanteile natürlicherweise als erste verändert. Wohl geben diese veränderten Anteile mit Jod noch Blaufärbung, ihr Adsorptionsvermögen gegenüber Al_2O_3 ist jedoch ein anderes geworden. Bei weiterer abbauender Einwirkung treten dann an Stelle der Blaufärbung mit Jod rötlichere Töne auf. Entsprechende Verhältnisse findet man bei Amylopektin. Auch hier bleibt bei beginnendem Abbau die violette Farbgebung mit Jod erhalten, nur ändert sich das Adsorptionsvermögen an Al_2O_3. An Stelle von saurem Al_2O_3 wird das veränderte Amylopektin nur von basischem Al_2O_3 adsorbiert. Im weiteren Verlaufe des Abbaues beobachtet man dann das Auftreten roter Töne bei Jodzugabe.

Aus der nunmehrigen Kenntnis der abbauenden Wirkung von Baumwollfasern auf die Komponenten der Stärke folgt, daß es nicht angängig ist, Baumwolle im Hinblick auf deren Adsorptionsvermögen für Amylose zur Trennung von Amylose von Amylopektin anzuwenden.

6. Die Wirkung von Papierpulver auf wässerige Stärkelösungen

Auf Grund der einfachen Vergleichsversuche, bei welchen durch Überhebern vermittelst verschiedener Stoffe, bevorzugt Zellulosematerialien, ein Überblick über den Einfluß derselben auf Stärkelösungen gewonnen war, hatte sich bei Zellulose in Form von Papierpulver ein weniger kompliziertes Verhalten ergeben als bei Baumwolle. Dieses bestätigten auch Versuche, die mit Papierpulverpräparaten aus verschiedenen Rohstoffen, wie Filtrierpapier, Zeitungspapier oder Zellstoff, wie auch mit Watte, durchgeführt worden waren.

Zur Gewinnung von geeignetem Papierpulver wurde ein bestimmtes Papiermaterial 2 Stunden in verdünnter HCl gekocht, der neutral gewaschene Papierbrei bei 100° getrocknet und in einer Mokkamühle gemahlen. Da Papierpulver ein stärkeres Adsorptionsvermögen als Baumwollfasern für Amylose aufweist, wurden bei den entsprechend wie mit Baumwolle durchgeführten Versuchen die Adsorptionsröhrchen mit nur 1 g Zellulosepulver gefüllt, was eine 8–10 cm hohe Zelluloseschicht ergab. Durch solcherart gefüllte Röhrchen wurde jeweils 5 cm^3 einer 0,1%igen Stärkelösung gegeben und von der ablaufenden Restlösung ein übliches Chromatogramm auf der zweiteiligen, sauer-basischen Al_2O_3-Säule aufgenommen.

Wie die Angaben der Tab. 9 zeigen, gleichen sich die verschiedenen Zellulosematerialien darin, daß sie die in der Stärkelösung vorliegende Amylose gut adsorbieren. Das Auftreten einer von der Zellulose nicht adsorbierbaren Amylose, wie man sie im Falle der Einwirkung von Baumwolle findet, wird nicht beobachtet. Wohl dagegen werden durch das Papierpulver einige Amylopektin-

Tabelle 9

Veränderungen einer 0,1%igen Stärkelösung bei Durchgabe durch verschiedene Zellulosematerialien

Stärkelösung	Chromatographische Zonen oben: Al_2O_3 sauer Farbe (Höhe in mm)	unten: Al_2O_3 basisch, Farbe (Höhe in mm)
unbehandelt	violett (44)	blau (16) – hellblau (8)
Einwirkung von:		
Filtrierpapier	violett (65)	violett (7)
Zeitungspapier	violett (11)	farblos
Zellstoff	violett (58)	hellviolett (12)
Viscosewatte	violett (30)	hellviolett, blaustichig (15)

anteile verändert, so daß diese Anteile den oberen, sauren Säulenteil passieren und auf dem unteren, dem basischen Säulenteil adsorbiert werden. In ihrem Verhalten gegenüber Amylopektin zeigen die einzelnen Papierzellulosen deutliche Unterschiede, worauf jedoch hier nicht weiter eingegangen werden soll.

Werden immer neue Mengen von Stärkelösung durch ein und dieselbe Säule von Papierpulver gegeben, so wird dieses mit der Zeit an Amylose gesättigt, und auf dem Chromatogramm der durchgegebenen Lösung erscheint auch Amylose. Ein entsprechender Versuch wird in Abb. 2 gebracht.

Vergleicht man die bei Anwendung von Papierpulver gewonnenen Resultate mit denjenigen der durch Baumwolleinwirkung beobachteten Erscheinungen, so findet man bei Papierpulver die gute Adsorptionsfähigkeit für Amylose und eine mehr oder weniger schlechte für Amylopektin wieder. Auch gleicht sich Baumwollzellulose und Papier in der Eigenschaft, Teile des Amylopektin im adsorptiven Verhalten gegenüber Al_2O_3 verändern zu können. Nicht dagegen werden durch das Papier Anteile der Amylose verändert. Isolierte Amylopektinpräparate, von welchen bekanntlich einige Anteile vom sauren, andere vom basischen Teil der Al_2O_3-Säule adsorbiert werden, zeigen bei Durchgabe durch Zellulosepulver keine weiteren Veränderungen. Ein gleiches Verhalten hatten auch Amylopektinpräparate bei Durchgabe durch Baumwolle gezeigt. Wie zu erwarten, wird auch eine Lösung von isolierter Amylose, welch letztere vom sauren wie auch vom basischen Teil einer Al_2O_3-Säule adsorbiert wird, durch Zellulosepulver nicht weiter verändert.

Wenn auch anzunehmen ist, daß die bei den Adsorptionsversuchen verwendeten Zellulosepulver frei von Fettsäurespuren waren, wurden doch auch im Hinblick auf die Angaben von K. H. Meyer, wonach für das Adsorptionsvermögen der Zellulose die Gegenwart von Fettsäuren verantwortlich zu machen ist, Adsorptionsversuche von Stärke mit durch Äther behandeltem Zellulosepulver durchgeführt. Die Ergebnisse entsprachen den mit unbehandeltem Material gewonnenen und bestätigten das bei Baumwolle erhaltene Resultat, wonach Zellulose schon an sich befähigt ist, Amylose zu adsorbieren.

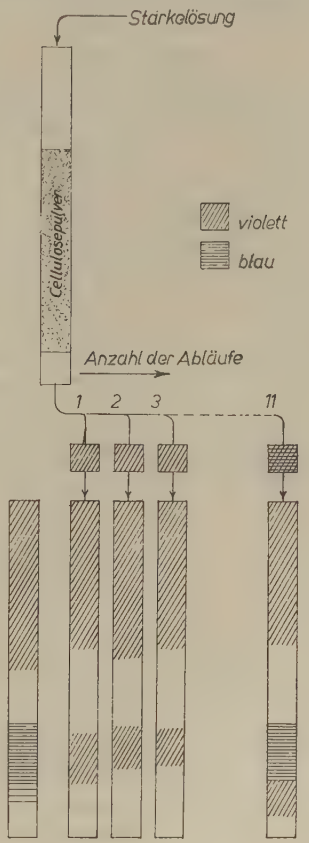


Abb. 2. Schematische Darstellung der Farbgebung mit Jod und der Chromatogramme einer in Mengen von jeweils 5 cm³ durch Zellulosepulver (1 g) gegebenen Stärkelösung (0,1%)

Wie im Falle der Baumwolle wurden auch bei mit Amylose beladenem Papierpulver Eluierungsversuche durchgeführt, wobei als Eluierungsmittel Wasser, 0,15%iges HCl, Neutralpuffer und Alkali zur Anwendung gelangten. In keinem Falle konnte eine vollständige Eluierung der Amylose erreicht werden. Auch durch Kochen des Zellulosepulvers mit Wasser lassen sich nur Teile der Amylose wiedergewinnen.

Vergleicht man die Einwirkung von Zellulose auf Stärke in Form von Papierpulver mit

der Baumwollwirkung, so kann nur von einem graduellen Unterschied in der Wirkung dieser verschiedenartigen Zellulosematerialien gesprochen werden. Gegenüber Amylose zeigt Papierpulver eine stärkere Adsorptionswirkung. Bei Baumwolle findet man dagegen stärkere abbauende Wirkungen.

Zusammenfassung

Da Baumwolle Amylose zu adsorbieren vermag, wird häufig vorgeschlagen, diese zur fraktionierten Trennung von in wässerigen Stärkelösungen vorliegender Amylose und Amylopektin zu verwenden. Wie jedoch chromatographische Untersuchungen von Kartoffelstärkelösungen vermittelst einer sauer-basischen Al_2O_3-Säule mit anschließender Joddurchgabe zeigten, treten unter der Einwirkung von Baumwolle recht komplizierte Umwandlungs- respektive Abbaureaktionen der einzelnen Stärkekomponenten in Erscheinung. Eine entsprechende Wirkung, wenn auch schwächer ausgeprägt, zeigt Papierpulver.

Aus einer verdünnten Kartoffelstärkelösung adsorbiert Baumwolle bevorzugt Amylose, aber auch geringe Mengen von Amylopektin. Daneben werden bestimmte Anteile von Amylose und Amylopektin unter der Einwirkung von Baumwolle insofern verändert, als ihr Adsorptionsvermögen an Al_2O_3 ein anderes wird. Hierbei bleibt die für sie typische Farbgebung mit Jod jedoch erhalten.

Während native Amylose saures Al_2O_3 passiert und von basischem Al_2O_3 festgehalten wird, adsorbiert saures Al_2O_3 durch Baumwolleinwirkung veränderte Amylose. Jod gibt mit nativer, wie auch veränderter Amylose Blaufärbung. Entsprechend, nur mit anderem Vorzeichen, liegen die Verhältnisse bei Amylopektin. Nur verändertes Amylopektin passiert saures Al_2O_3 und wird von basischem Al_2O_3 festgehalten, während natives Amylopektin von saurem und basischem Al_2O_3, an letzterem auf Amylose folgend, adsorbiert wird. Jod gibt mit nativem, wie auch verändertem Amylopektin Violettfärbung.

Einige Stärkeanteile werden durch Baumwolle so weit verändert, daß sie mit Jod violettrote Farbtöne geben. Es liegt nahe anzunehmen, daß es sich bei den Änderungen des adsorptionsmäßigen Verhaltens von Amylose und Amylopektin gegenüber Al_2O_3 um erste Prozesse eines beginnenden Abbaues labilerer Anteile der Stärke handelt, während das Auftreten violettroter Farbtöne bei Jodzugabe einen weitgehenderen Abbau der Stärke anzeigt.

Aus den gewonnenen Erkenntnissen folgt für die Praxis der Stärkefraktionierung, daß es nicht angängig ist, Baumwolle oder sonstige Zellulosematerialien zur Trennung von Amylose und Amylopektin zu verwenden. Man erhält stets durch verschiedenartigste Abbauprodukte verunreinigte Präparate. Einen weitgehenden Einblick in diese Verhältnisse gewähren Chromatogramme auf einer sauer-basischen Al_2O_3-Säule.

Schrifttum

1) Ulmann, M., Kolloid-Z. **140**, 32 (1955).
2) Tanret, C., C. R. Akad. Sci. **158**, 1353 (1914).
3) Samec, M., Kolloid-Beih. **33**, 103 (1931); vgl. auch C. 1932 II, 3066, Ber. dtsch. chem. Ges. **73** A, 85 (1940).
4) Pacsu, E. und J. W. Mullen, J. Amer. chem. Soc. **63**, 1168 (1941).
5) Kerr, R. W., Paper Trade J. (TAPPI) **115**, 30 (1942); Kerr, R. W. und G. M. Severson, J. Amer. Chem. Soc. **65**, 193 (1943); Kerr, R. W. und N. F. Schink, Paper Trade J. (TAPPI) **120**, 86 (1945); vgl. auch Casey, J. P., Paper Ind. and Paper World **27**, 1277 (1945).
6) Schoch, T. J., Adv. in Carbohydrate Chemistry **1**, 247 (1945); vgl. auch R. W. Ashford, T. H. Evans und H. Hilbert, Can. J. Research **24** B, 246 (1946).
7) Meyer, K. H. und P. Bernfeld, Melliand Textilber. **29**, 165 (1948); Meyer, K. H. und G. C. Gibbens, Helv. Chim. Acta **33**, 210 (1950).
8) Ulmann, M., Makromol. Chem. **9**, 76 (1952).
9) Ulmann, M. und B. Wendt, Makromol. Chem. **12**, 155 (1954).
10) Hassid, W. Z. und R. M. Mc. Cready, J. Amer. Chem. Soc. **65**, 1154, 1157 (1943).
11) Fischer, Ed. H. und W. Settele, Helv. Chim. Acta **36**, 811 (1953).
12) Meyer, K. H., Angew. Chem. **63**, 153 (1951).

Aus dem Institut für technische Physik der Technischen Hochschule Darmstadt

Über das UR-Spektrum von Hochdruck-, Niederdruck- und elektronenbestrahltem Polyäthylen

Von Rudolf Kaiser

Mit 8 Abbildungen in 14 Einzeldarstellungen und 1 Tabelle

(Eingegangen am 4. Februar 1956)

1. Einleitung

Von den drei Hauptbanden des Polyäthylens im ultraroten Spektralbereich ist bisher hauptsächlich die Absorption bei 13,8 μ untersucht worden. Sie wird nach Sheppard u. Sutherland (1) hervorgerufen von einer Rocking-Schwingung der CH_2-Gruppe. In der Schmelze beobachtet man nur ein Singulett bei 13,9 μ, im festen Zustand ein Dublett mit Komponenten bei 13,7 μ und 13,9 μ (2). Als Ursache für die Aufspaltung sieht man nach Tobin (3) und Stein u. Sutherland (4) eine durch das Kristallfeld bewirkte Aufhebung der Entartung an. Die kristallinen Bereiche spielen demnach für das Zustandekommen der 13,7 μ-Komponente eine entscheidende Rolle.

Aus Untersuchungen an Kristallen weiß man, daß Absorptionsbanden, die vom Kristallgitter beeinflußt werden, bei Temperatur-

erhöhung im allgemeinen nach längeren Wellen rücken und dabei breiter werden. Die am Polyäthylen bekannten Ergebnisse sind nicht ganz einheitlich. Eine Wellenlängenverschiebung der 13,7 μ-Komponente wurde zwar bei Abkühlen auf 4° K von King, Hainer und McMahon (5) gefunden, konnte aber bei höheren Temperaturen von Stein u. Sutherland (4) nicht bestätigt werden. Die Absorptionskonstante im Bandenmaximum zeigte nach den Tieftemperaturmessungen keinen monotonen Gang mit der Temperatur, wie man von einer Bande erwarten müßte, die mit dem Kristallfeld in Verbindung steht. Daher soll im ersten Teil dieser Arbeit die Temperaturabhängigkeit der Doppelbande bei 13,8 μ eingehend untersucht werden.

Über Hochdruckpolyäthylen sind schon viele UR-Messungen veröffentlicht worden. Wir haben unsere Untersuchungen auch auf das neue Niederdruck-Polyäthylen nach Ziegler (6) ausgedehnt, das besonders stark kristallin ist. Ferner sollen noch elektronenbestrahlte Folien einbezogen werden, die nach Brockes und Kaiser (7) bei Zimmertemperatur nur noch die langwellige Komponente zeigen, also praktisch amorph[1]) sind.

Die Beeinflussung des UR-Spektrums durch mechanische Verformung wird in dieser Arbeit nur vorläufig behandelt. Wir werden darauf noch gesondert eingehen (8). Es erscheint uns jedoch wichtig, bereits hier eine Gegenüberstellung der Einflüsse von Temperatur und mechanischer Verformung vorzunehmen.

2. Experimentelles

Aus dem Auflösungsvermögen des Leitz-UR-Spektrographen ergibt sich bei 13,8 μ eine kleinste noch meßbare Wellenlängendifferenz $\Delta\lambda = 0{,}04\ \mu$. Sie ist um den Faktor 2,5 bzw. 4 kleiner als die Halbwertsbreite der Komponenten bei 13,7 μ bzw. 13,9 μ. Bei einem solchen Auflösungsvermögen ist es sinnvoll, die Halbwertsbreiten der gemessenen Banden anzugeben.

Bei Temperaturen über 20° C befinden sich die Polyäthylenfolien in einer von einem Heizmantel umgebenen Küvette mit NaCl-Platten. Für Messungen bei der Temperatur der flüssigen Luft wird ein evakuierbarer Metalltopf mit NaCl-Fenstern verwendet, wie er aus den Tief-Temperatur-Arbeiten von Hilsch und Mitarb. (9) bekannt ist.

Zur Dehnung der Folien dient ein Spannrahmen, der in den Strahlengang (Zwischenabbildung des Nernst-Stiftes auf der Probe) gebracht wird. Mit einem geeignet gewählten Mechanismus ist es möglich, stets dasselbe Stück der Folie im ungedehnten und gedehnten Zustand zu untersuchen. Als Maß der Dehnung einer Folie der Länge l gegenüber einer ungedehnten mit der Länge l_0 wird das Verhältnis $(l - l_0)/l_0$ angegeben.

[1]) „amorph" ist stets im Sinne von „nichtkristallin" zu verstehen.

Die Dicke der Folien wird mit einem Optimeter gemessen. Die Messung ist infolge Kompensation des Auflagedrucks und Mittelung über mehrere Bestimmungen auf etwa 1 μ genau.

3. Temperaturabhängigkeit des UR-Spektrums bei 13,8 μ von Hochdruck-, Niederdruck-, und elektronenbestrahltem Polyäthylen

In Abb. 1 sind die Absorptionsspektren des 13,8 μ-Dubletts bei verschiedenen Temperaturen wiedergegeben. Man ersieht daraus nicht nur, daß die kurzwellige Komponente mit zunehmender Temperatur abnimmt, sondern auch, daß ihr Maximum nach längeren Wellen rückt. Bei der Bestimmung ihres Absorptionsmaximums muß man natürlich stets berücksichtigen, daß die kurzwellige Komponente auf der Flanke der langwelligen sitzt. Die Verschiebung des Absorptionsmaximums beträgt von Zimmertemperatur bis auf einige Grad C unterhalb des Schmelzpunktes etwa 6/100 μ. Gleichzeitig ist aus Abb. 1 die starke Verbreiterung der langwelligen Komponente bei steigender Temperatur zu entnehmen. Genaue Zahlenwerte enthält die Tabelle.

Tabelle 1[2])

Temperatur °C	Lage des Bandenmaximums der 13,7 μ-Komponente μ	Lage des Bandenmaximums der 13,9 μ-Komponente μ	Halbwertsbreite der 13,9 μ-Komponente cm^{-1}
	Hochdruckpolyäthylen		
25	13,675	13,89	6,6
42,5	13,685		7,45
60,5	13,690		9,39
80	13,691		9,64
97,5	13,71		11,56
106	13,74		13,69
111		13,9	17,7
	Niederdruckpolyäthylen		
25	13,675	13,89	6,09
45	13,68		6,44
62	13,69		7,0
80,5	13,701		7,1
100	13,702		8,61
111	13,71		9,53
118	13,71		11,25
121,5	13,712	13,9	11,25
elektronenbestrahltes		Hochdruckpolyäthylen	
22	—	13,88	16,5
106	—	13,89	23,3

[2]) Trotz sorgfältiger Eichung des Spektrographen ist die absolute Wellenlängenangabe nur auf etwa 0,01 μ genau. Für Vergleiche bei verschiedenen Temperaturen ist es jedoch sinnvoll, die Wellenlängen auf 0,001 μ anzugeben.

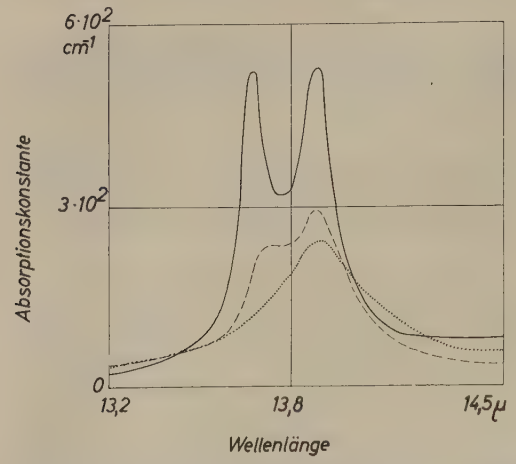


Abb. 1. Temperaturabhängigkeit des Absorptionsspektrums einer 22 μ dicken Hochdruckpolyäthylenfolie. Gemessen bei: —— 22° C (vor Erwärmen und nach Abkühlen); ----- 97° C; ···· 111° C

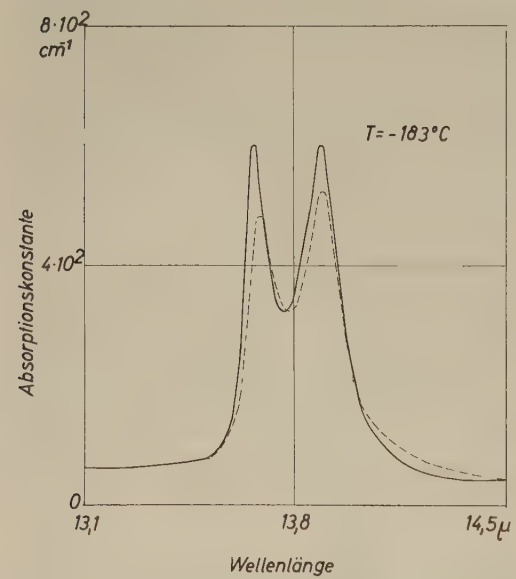


Abb. 2. Temperaturabhängigkeit des Absorptionsspektrums einer Hochdruckpolyäthylenfolie. Schichtdicke: 23 μ. Gemessen bei: ----- 22°C (vor Abkühlen und nach Erwärmen); —— —183° C

Eine Messung nach tiefen Temperaturen hin ist in Abb. 2 dargestellt. Es zeigt sich sowohl eine Verschiebung der 13,7 μ-Komponente nach kürzeren Wellen, worüber schon King, Hainer und McMahon (5) berichtet haben, als auch gleichzeitig eine Zunahme der Absorptionskonstanten.

Demnach besteht im gesamten Temperaturbereich von —183° C bis etwa +111° C für die Komponente bei 13,7 μ eine reversible Abnahme der Absorptionskonstanten im Bandenmaximum mit steigender Temperatur und eine gleichzeitige Verschiebung des Absorptionsmaximums nach längeren Wellen hin. Da eine solche temperaturabhängige Wellenlängenverschiebung normalerweise bei Kristallen auf einer Änderung der Gitterabstände beruht, ist anzunehmen, daß auch beim Polyäthylen die Abmessungen der röntgenographisch bestimmbaren Elementarzelle bei steigender Temperatur etwas anwachsen. Für die 13,9 μ-Komponente bleibt die Lage des Bandenmaximums bei Änderung der Temperatur nahezu unverändert. Die Absorptionskonstante im Maximum nimmt jedoch bei Temperaturerhöhung unter gleichzeitiger Verbreiterung der Bande ab.

Wir haben nun aus einer ganzen Reihe von Messungen, die in Abb. 1 nicht wiedergegeben sind, durch Integration der Absorptionskurven die Absorptionsstärke, d. h. $\int K_\nu d\nu$, für beide Komponenten gewonnen. Die Abhängigkeit dieser Größe von der Temperatur ist in Abb. 3a und b dargestellt. Während Abb. 3b nur eine sehr geringfügige Temperaturabhängigkeit der langwelligen Komponente erkennen läßt, ändert sich die Absorptionsstärke der kurzwelligen Komponente sehr empfindlich mit der Temperatur. Auf Grund der in Abb. 1 gezeigten Spektren war eine solche Abhängigkeit zu erwarten. Die geringe Temperaturabhängigkeit der 13,9 μ-

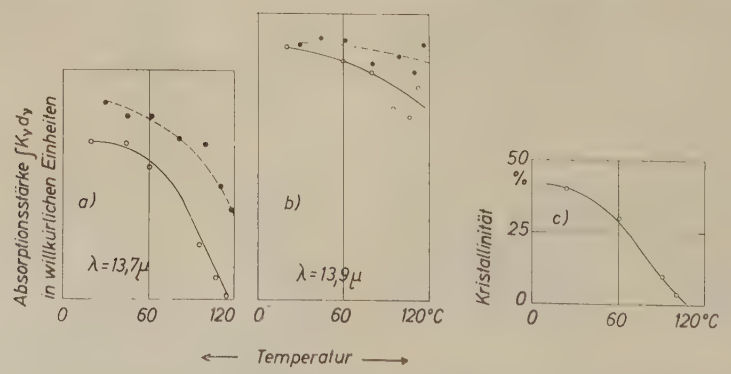


Abb. 3a—c. a u. b: Absorptionsstärken der Komponenten bei 13,7 μ u. 13,9 μ; —— Hochdruckpolyäthylen; ---- Niederdruckpolyäthylen. c: röntgenographische Ergebnisse (10)

Komponente veranlaßte Stein und Sutherland (4), für die einzelnen Temperaturen das Verhältnis $\frac{(\int K_\nu d\nu)_{13,7\,\mu}}{(\int K_\nu d\nu)_{13,9\,\mu}}$ zu bilden und der aus Dichtemessungen folgenden Kristallinität gegenüberzustellen. Der Anschaulichkeit halber haben wir in Abb. 3c den kristallinen Anteil von Polyäthylen, wie er sich aus sind die an Nieder- und Hochdruck-Polyäthylen erhaltenen Ergebnisse einander gegenübergestellt. Für alle Temperaturen ergibt sich bei Niederdruck-Polyäthylen eine größere Absorptionsstärke als bei Hochdruck-Polyäthylen. Da die Absorptionsstärke ein Maß für den kristallinen Anteil sein soll, zeigt sich in Abb. 3a die im untersuchten

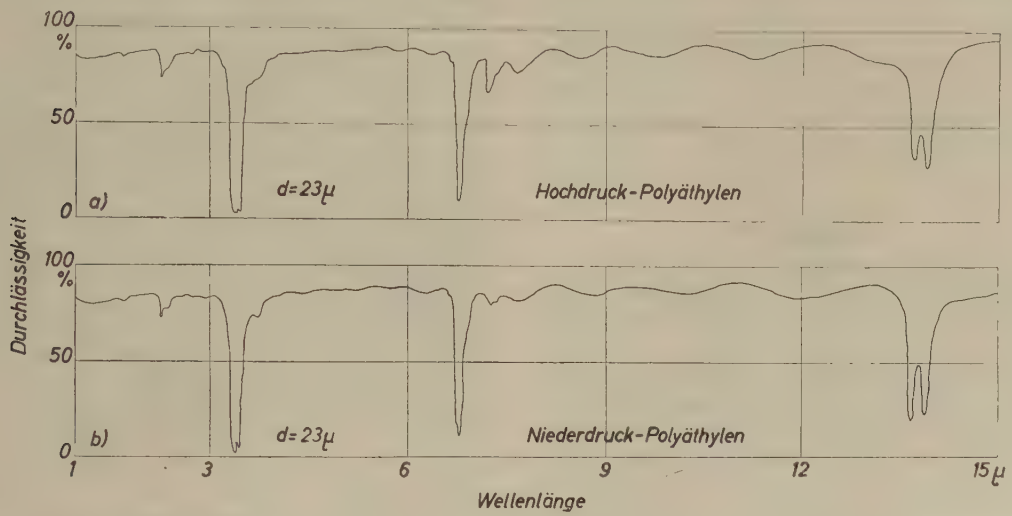


Abb. 4a, b. UR-Spektren von Hochdruck- und Niederdruckpolyäthylenfolien gleicher Schichtdicke

Röntgenuntersuchungen von Krimm und Tobolsky (10) ergibt, mit eingetragen. Ein solcher Vergleich zwingt natürlich dazu, die kurzwellige Komponente dem kristallinen Anteil zuzuordnen.

Die bisher an Hochdruck-Polyäthylen erhaltenen Ergebnisse sollen nun mit Messungen an Niederdruck-Polyäthylen verglichen werden. In Abb. 4 ist zunächst das gesamte Spektrum für 2 Polyäthylen-Folien gleicher Schichtdicke wiedergegeben. Im Spektrum des wenig verzweigten Niederdruck-Polyäthylens fehlt einmal die Absorptionsbande bei 7,25 μ, die von endständigen CH_3-Gruppen herrührt (6). Die beiden Spektren unterscheiden sich aber auch merklich bei 13,8 μ. Dieser Unterschied wird noch deutlicher, wenn wir Abb. 5 betrachten, die den Bereich zwischen 13 μ und 15 μ umgerechnet auf Absorptionskonstanten nochmals wiedergibt. Bei Niederdruckpolyäthylen besitzen beide Komponenten des Dubletts eine größere Absorptionskonstante und eine geringere Halbwertsbreite als bei Hochdruckpolyäthylen. Die kleinere Halbwertsbreite führt dabei zu einer stärkeren Trennung der beiden Komponenten. Genaue Werte über die Halbwertsbreite bei verschiedenen Temperaturen sind aus der Tabelle zu entnehmen. In Abb. 3 Temperaturbereich vorhandene größere Kristallinität bei Niederdruck-Polyäthylen. Bildet man das Verhältnis $k = \frac{(\int K_\nu d\nu)_{13,7\,\mu}}{(\int K_\nu d\nu)_{13,9\,\mu}}$, so findet man aus einer Reihe von Messungen für Hochdruck-Polyäthylen k-Werte von 0,58 bis 0,64 und für Niederdruck-Polyäthylen

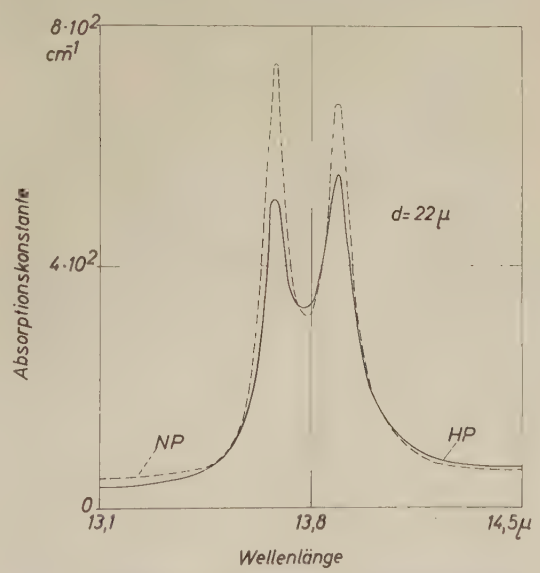


Abb. 5. Dublett bei 13,8 μ. —— Hochdruckpolyäthylen (HP); ---- Niederdruckpolyäthylen (NP)

k-Werte von 0,76 bis 0,79. Es ist im Vergleich hiermit bemerkenswert, daß die aus Röntgenuntersuchungen sich ergebenden Werte für die Kristallinität bei Hochdruck-Polyäthylen zwischen 0,5 u. 0,6 und bei Niederdruck-Polyäthylen zwischen 0,65 u. 0,85 liegen (11).

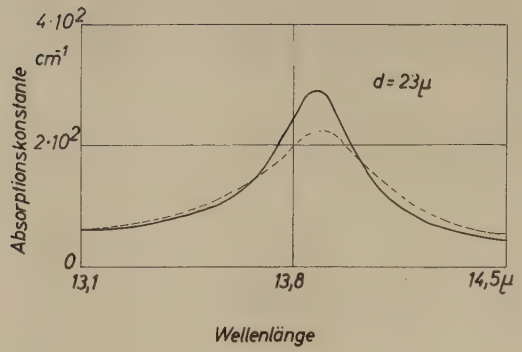


Abb. 6. Absorptionsspektrum einer Polyäthylenfolie nach Elektronenbestrahlung (Ladungsdichte: $3{,}10^{-3}$ $\frac{As}{cm^2}$; Stromdichte: $2{,}5 \cdot 10^{-6}$ $\frac{A}{cm^2}$). —— gemessen bei 22° C; - - - - gemessen bei 106° C; Temperaturabhängigkeit ist reversibel

Die kristallinen Anteile bei Polyäthylen verschwinden, wenn man eine Folie mit Elektronen bestrahlt (7). In Abb. 6 ist eine Messung wiedergegeben, die über die Temperaturabhängigkeit der allein noch verbliebenen Komponente bei 13,9 μ Aufschluß gibt. Auch für die elektronenbestrahlte Folie findet man eine reversible Temperaturabhängigkeit. Die Halbwertsbreite der Bande wird dabei stets um den Faktor 2 bis 2,5 größer gefunden als bei der unbestrahlten Polyäthylenfolie (s. Tabelle). Die in der Tabelle zusammengestellten Werte über die Halbwertsbreiten der hier miteinander verglichenen „Polyäthylene" ergeben folgendes: Niederdruck-Polyäthylen mit seiner geringen Anzahl von Seitenketten (großer kristalliner Anteil) hat bei Zimmertemperatur nur eine Halbwertsbreite von 6 cm^{-1}. Bei dem stärker verzweigten Hochdruck-Polyäthylen (kleinerer kristalliner Anteil) ist die Halbwertsbreite auf etwa 6,6 cm^{-1} angewachsen. Eine ganz be-

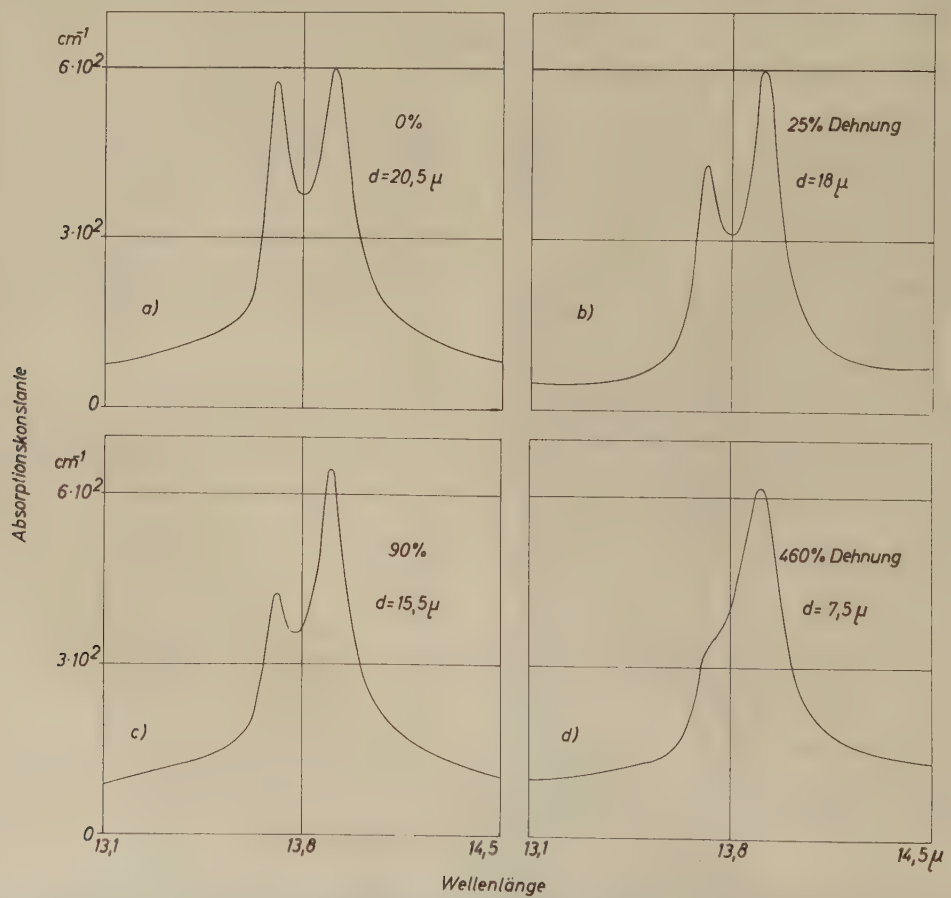


Abb. 7a—d. 13,8 μ-Dublett bei verschiedèn stark gedehnten Hochdruckpolyäthylenfolien. Verformungs- und Meßtemperatur 20° C

trächtliche Zunahme der Halbwertsbreite auf 16 cm^{-1} erfolgt, wenn man zu elektronenbestrahltem Hochdruck-Polyäthylen übergeht, das bekanntlich Vernetzungen enthält (kein kristalliner Anteil). Je uneinheitlicher der strukturelle Aufbau ist, desto größer wird die Zahl der optisch erfaßbaren Zustände und damit die Halbwertsbreite der Absorptionsbande.

4. Veränderung des UR-Spektrums bei mechanischer Verformung

Unseren bisherigen Untersuchungen bei verschiedenen Temperaturen seien in Abb. 7 die Ergebnisse bei mechanischer Verformung gegenübergestellt. Die Messung erfolgt hier vorläufig nur mit unpolarisiertem Licht. Der Abb. 8 ist zu entnehmen, daß mit zunehmender Dehnung die kurzwellige Komponente schwächer wird. Im Gegensatz zu den Messungen bei verschiedenen Temperaturen bleibt hier (alles bei 20° C gemessen) die Lage beider Komponenten bezüglich der Wellenlänge völlig unverändert. Auch die Halbwertsbreite der 13,9 μ-Komponente ändert sich mit zunehmender Dehnung kaum. Aus ähnlichen Messungen wie den in Abb. 7 dargestellten wurden wiederum die Absorptionsstärken berechnet. Sie sind für Hochdruck- und Niederdruck-Polyäthylen in Abb. 8 wie-

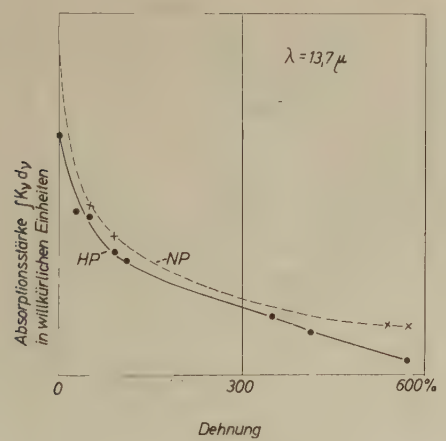


Abb. 8. Absorptionsstärke der 13,7 μ-Komponente in Abhängigkeit von der Dehnung. —— Hochdruckpolyäthylen; - - - - Niederdruckpolyäthylen

dergegeben. Auffällig ist für beide Polyäthylene die beträchtliche Abnahme der Absorptionsstärke schon bei kleinen Dehnungen. Dabei wird, auf gleiche Dehnung bezogen, die Absorptionsstärke bei Niederdruck-Polyäthylen stets kleiner gefunden als bei Hochdruck-Polyäthylen.

Die hier im Anschluß an die Temperaturabhängigkeit wiedergegebenen Ergebnisse zwingen dazu, eine Abnahme des kristallinen Anteils, wie sie sich im Verschwinden der kurzwelligen Bande äußert, eingehend zu diskutieren. Zu dieser Frage soll in einer folgenden Arbeit an Hand von Messungen mit polarisiertem Licht Stellung genommen werden (8).

Herrn Prof. Hellwege bin ich für viele Diskussionen sehr zu Dank verpflichtet. Der Forschungsgesellschaft Kunststoffe danke ich für den bereitgestellten UR-Spektrographen, den Firmen Kalle und Norvin für die Polyäthylenfolien.

Zusammenfassung

Eine genaue Untersuchung des UR-Spektrums von Polyäthylen zeigt, daß für das Dublett bei 13,8 μ eine reversible Temperaturabhängigkeit im Bereich von —183° C bis +120° C vorliegt. Von der Temperatur abhängig sind bei der 13,7 μ-Komponente die Lage des Absorptionsmaximums und die Größe der maximalen Absorptionskonstanten, bei der 13,9 μ-Komponente die maximale Absorptionskonstante und die Halbwertsbreite. Ein Vergleich der UR-Spektren von Hochdruck- und Niederdruck-Polyäthylen ergibt, daß es auch mit dieser Methode möglich ist, auf eine größere Kristallinität von Niederdruck-Polyäthylen zwischen 20° C und 120° C zu schließen. Bei Zimmertemperatur beträgt die Halbwertsbreite der 13,9 μ-Komponente von Niederdruck-Polyäthylen 6 cm^{-1}, von Hochdruck-Polyäthylen 6,6 cm^{-1} und von elektronenbestrahltem Hochdruck-Polyäthylen 16 cm^{-1}. Die Halbwertsbreite dieser Bande ist demnach ein Maß für die Einheitlichkeit der Anordnung. Den Messungen bei verschiedenen Temperaturen werden Untersuchungen bei mechanischer Verformung gegenübergestellt. Bereits kleine Dehnungen führen zu einem starken Abbau der kurzwelligen Komponente, die also auf Dehnung und Temperaturerhöhung ähnlich reagiert. Es ist zu vermuten, daß in beiden Fällen kristalline Bereiche zerstört werden.

Schrifttum

1) Sheppard, N. und G. B. B. M. Sutherland, Nature **159**, 739 (1947).

2) Thompson, H. W. und P. Torkington, Proc. Roy. Soc. **A 184**, 3 (1945).

3) Tobin, M. C., J. Chem. Phys. **23**, 891 (1955).

4) Stein, R. S. und G. B. B. M. Sutherland, J. Chem. Phys. **22**, 1993 (1954).

5) King, G. W., R. M. Hainer und H. O. McMahon, J. Appl. Physics **20**, 559 (1949).

6) Ziegler, K., E. Holzkamp, H. Breil und H. Martin, Angew. Chem. **67**, 426 (1955) und **67**, 548 (1955).

7) Brockes, A. und R. Kaiser, Naturwiss. **43**, 53 (1956).

8) Kaiser, R., Kolloid-Z. (im Druck).

9) Buckel, W. und R. Hilsch, Z. Physik **132**, 420 (1952); Kaiser, R., Z. Physik **132**, 482 (1952).

10) Krimm, S. und A. V. Tobolsky, J. Polymer Sci. **7**, 57 (1951).

11) Grams, E. und E. Gaube, Angew. Chem. **67**, 548 (1955).

Wissenschaftliche Kurzberichte

Kurz-Mitteilungen sichern rasch ***die Priorität.*** *Die Verantwortung für den Inhalt trägt der Autor. Erscheinungstermin ca. innerhalb 2–6 Wochen nach Einreichung. Umfang der* ***deutlich*** *(Formeln!) geschriebenen Manuskripte bis zu 2 Maschinenseiten, Abbildungen vermeiden. Sonst klischierfähige Zeichnungen mit Beschriftung in weichem Blei. Sonderdruckfreiexemplare wie bei Originalarbeiten. Manuskripte an: Prof.* ***F. H. Müller,*** *Marburg/L., Calvinstraße 14.*

Herausgeber und Verlag

Aus dem Scientific Research Institute, Ltd., Hongo, Tokyo (Japan)

Zur Untersuchung von Klebmittel durch Elektronenbeugung

Von Shigeto Yamaguchi

(Eingegangen am 19. Juni 1956)

Organische Klebmittel sind für Prüfung mit Elektronenbeugung anscheinend ungeeignet, da sie im allgemeinen makromolekular, und zwar nicht kristallin sind. Das Elektronenbeugungsverfahren ergibt aber häufig interessante Informationen über die Eigenschaften des Klebmittels. Eine mit Acrylsäurekunststoff geschmierte Oberfläche des Glases liefert ein Elektronenreflexionsdiagramm, das die Existenz einer deutlichen Textur nachweist. Dies bedeutet, daß auf der Glasoberfläche einzelne Makromoleküle regelmäßig orientiert vorliegen. Dieselben Makromoleküle weisen dagegen keine Textur auf der Oberfläche eines Metalls, und zwar des rostfreien Stahls auf. Das ist der Fall auch bei Soda-Kalkglas. In der Tat ist Acrylsäurekunststoff zum Klebmittel nur für das Glas brauchbar, da es eine geringe Menge des Natriums enthält. Es ergibt sich in dieser Weise ein enger Zusammenhang zwischen Klebungsfähigkeit und Texturbildung der Makromoleküle. Elektronenreflexionsverfahren ist dabei anwendbar, wo man Klebmittel für Glasfaser untersucht.

Tagungsberichte

Getreidechemiker-Tagung der Arbeitsgemeinschaft Getreideforschung vom 5.—7. Juni in Detmold

Von L. Acker (Frankfurt a. M.)

Aus dem Vortragsprogramm:

J. A. Anderson-Winnipeg (Canada) berichtete über **neuere Forschungen an Weizen im Getreideforschungslaboratorium Winnipeg.** Das Interesse gilt vorwiegend den Eigenschaften des kolloiden Teigsystems, das als polymeres Netzwerk mit Primär- und Sekundärbindungen aufgefaßt wird, und insbesondere den Veränderungen, welche dieses System unter dem Einfluß bestimmter Zusätze erfährt. Als Charakteristikum diente das Extensogramm (der Extensograph erfaßt in einem Meßvorgang sowohl Dehnbarkeit als auch Dehnwiderstand des Teiges), das nach verschiedenen Abstehzeiten an einem Mehl-Wasser-Teig (ohne Hefezusatz) aufgenommen wurde, bzw. die aus den einzelnen Extensogrammen gewonnene sog. Relaxationskurve. Dabei zeigte es sich, daß die Bromatwirkung (Erhöhung des Dehnwiderstandes bei Verringerung der Dehnbarkeit) erst nach einiger Zeit zur Geltung kommt, während Jodat augenblicklich die Teigeigenschaften im gleichen Sinne beeinflußt. Bei Versuchen mit Bromat und Proteinase nebeneinander erwiesen sich beide Wirkungen unabhängig voneinander. Bemerkenswert ist der Einfluß von Substanzen, die Metalle zu binden vermögen, wie das Dinatriumsalz der Äthylendiamintetraessigsäure, Phytin: Sie verstärken den Bromateffekt sehr deutlich, sind aber für sich allein ohne jeden Einfluß.

Die Möglichkeiten der Anwendung ionisierender Strahlen bei Getreide und Getreideprodukten wurden von J. Kuprianoff-Karlsruhe bei der Schädlingsbekämpfung im Getreide und bei der Pasteurisierung und Sterilisierung von Backwaren gesehen. Für den erstgenannten Zweck genügen Dosen von 5/100 Wattstd./kg. Die insektizide Wirkung dieser Dosis ist sehr beachtlich und erstreckt sich auf alle Entwicklungsstufen der Schädlinge. Einflüsse auf die Backfähigkeit, also auf die Eigenschaften des kolloidalen Teigsystems, werden bei diesen Dosen noch nicht beobachtet, erst von 1/10 Wattstd./kg an treten solche Nebenwirkungen auf. Eine Behandlung von Schnittbroten mit 1.2 Wattstd./kg steigert die Lagerfähigkeit bei steriler Verpackung um Monate, ist aber noch nicht mit geschmacklichen Einbußen verbunden. Von den einzelnen Inhaltsbestandteilen erweisen sich gegenüber der Einwirkung solcher Strahlen die Proteine (und damit auch die Enzyme) als verhältnismäßig resistent, während freie Aminosäuren leicht verändert werden. Zellulose kann weitgehend abgebaut werden. Die Frage der gesundheitlichen Unbedenklichkeit einer solchen Behandlungsweise ist allerdings noch nicht einwandfrei beantwortet, so daß eine praktische Anwendung vorläufig noch nicht in Betracht kommt.

G. Hampel-Detmold ging in seinem Referat **über den Quellungsgrad der Stärke und das Altbackenwerden von Brot** von den heutigen Vorstellungen über das Altbackenwerden des Brotes (im wesentlichen auf einer reversiblen Retrogradation des Amylopektins beruhend) aus. Für die Verfolgung dieser Vorgänge im Brote sind verschiedene Verfahren entwickelt worden, welche z. B. die Abnahme der löslichen Bestandteile oder die Veränderung der physikalischen Eigenschaften der Krume (Weichheit und Elastizität) erfassen. Als neues Bewertungsmerkmal für den Zustand der Stärke empfiehlt

der Verf. die Löslichkeit des Stärkegels in einem Formamid-Ammoniumsulfat-Sulfosalicylsäure-Gemisch, bestimmt durch photometrische Messung des mit Jod versetzten Filtrates. Nach Ansicht des Vortragenden ist damit ein zahlenmäßiger Ausdruck für den Quellungsgrad der Stärke gegeben. Mit Hilfe dieser Methodik wurden Verkleisterungskurven bei Roggen- und Weizenstärken aufgenommen, welche die Unterschiede im Verhalten beider Stärkearten deutlich zum Ausdruck bringen. Weiterhin wurde die Retrogradation sowohl in Kleistern als auch in Brot verfolgt. Kartoffelstärke unterscheidet sich im Retrogradationsverlauf von andern Stärkearten. Bei Brotstärke wurde die Alterung nach diesem Verfahren und mit Hilfe des Panimeters (das Elastizität und Weichheit mißt) verfolgt. Die beiden Kurven laufen am Anfang und gegen Ende (nach 18—48 Std.) parallel, dazwischen aber, nach etwa 9 Std. sinkt die Weichheit sehr stark ab, während die mit der Methodik des Vortragenden gewonnene Kurve diesen Sprung nicht mitmacht.

Hauptversammlung der Deutschen Keramischen Gesellschaft vom 15.—17. Juni in Wiesbaden

Von E. Gruner (Mettlach/Saar)

Wegen des im Herbst dieses Jahres in Österreich stattfindenden V. Internationalen Keramischen Kongresses war die diesjährige Hauptversammlung der Deutschen Keramischen Gesellschaft in Wiesbaden in einem verhältnismäßig engen, aber in jeder Beziehung hochstehenden Rahmen gehalten. Die Vorträge beschränkten sich auf einen Tag, Exkursionen fanden nicht statt. An Vorträgen wurden gehalten:

1. F. Klasse-Wiesbaden: **Vergleichsverfahren zur Ermittlung der Wärmeleitfähigkeit keramischer Werkstoffe.**
2. H.-E. Schwiete-Aachen: **Über die Thermochemie von Silikaten und Tonmineralen.**
3. K. Konopicky-Bonn: **Korngrößenverteilung — Porengrößenverteilung.**
4. Th. Haase-Freiberg (Sachsen): **Die Bildsamkeit plastischer keramischer Massen.**
5. F. Lechner-Sinzig: **Erfahrungen mit ölgefeuerten keramischen Öfen.**
6. L. Stegmüller-München: **Geologie und Technologie keramischer Rohstoffe.**
7. A. Dietzel, B. Dekhne-Würzburg: **Untersuchungen an rehydratisierten Kaolinen.**
8. K. Zimmermann-Höhr-Grenzhausen: **Reduktionsglasuren.**

Von den allgemein und kolloidchemisch interessierenden Vorträgen seien nachfolgende kurze Referate gegeben.

F. Klasse. Mittels einer einfachen Apparatur lassen sich die Wärmeleitfähigkeiten (λ) keramischer Körper bis auf einen maximalen Fehler von $\pm 2\%$ bestimmen. Im Wärmegefälle eines gut isolierten, von unten geheizten Ofens befinden sich übereinander, jedoch durch einen Isolierstoff getrennt, ein Testkörper aus Hartporzellan, der Versuchskörper und ein Belastungskörper. Bei bekanntem λ des Testkörpers ergibt sich ohne weiteres der λ-Wert des Versuchskörpers. Das Prinzip der Messung entspricht etwa dem der Messung elektrischer Widerstände. Wärmeverluste werden durch Eichung der Apparatur genau erfaßt und berücksichtigt.

H.-E. Schwiete. Die Wärmetönungen der SiO_2-Modifikationen bei ihren Umwandlungsreaktionen wurden mit Hilfe eines Lösungskalorimeters bestimmt, das auf Grund langjähriger Erfahrungen im Kaiser-Wilhelm-Institut für Silikatforschung in Berlin-Dahlem weiter entwickelt worden war. Die erhaltenen Werte stimmen mit denen der Literatur teils gut überein, teils traten aber auch größere Abweichungen ein, was sehr wahrscheinlich mit der Reinheit der zur Untersuchung gelangten Substanzen zusammenhängt. Die Dehydrationswärmen der Tonminerale lassen sich wegen der untragbar langen Lösungszeiten mit dem Lösungskalorimeter nicht bestimmen. Sie konnten aber in einem der kalorimetrischen Bombe nachgebauten Reaktionsgefäß ermittelt werden. Bezüglich des erhaltenen Zahlenmaterials muß auf die später erfolgende Veröffentlichung verwiesen werden.

K. Konopicky. Da gepreßte Korngemische eine zu geringe Festigkeit für die Durchführung der Untersuchung haben, wurden Korngemische für Silika-Probekörper (Typ wachsendes Korn) und Schamotte (Typ schwindendes Korn) labormäßig hergestellt und betriebsmäßig gebrannt. Die vergleichende Untersuchung der Porengrößenverteilung in den beiden Reihen läßt dann weitgehende Schlüsse auf den Einfluß der einzelnen Körnungsmaßnahmen zu. Die Poren über 15 μ werden in erster Linie durch das Grob- und Mittelkorn bestimmt. Die Menge der Feinporen hängt nicht nur von dem Anteil an feinem Korn, sondern auch vom Porenaufbau des Rohstoffes ab.

Th. Haase. Dem Ausdruck „Plastizität" wird das Wort „Bildsamkeit" vorgezogen. Sie wird definiert als das Vermögen einer nicht flüssigen oder gasförmigen Substanz, auf von außen einwirkende Kräfte mit bleibenden Formveränderungen zu reagieren, ohne daß dabei der Zusammenhalt der Elementarteilchen verloren geht. Sie entspricht dem Verhältnis von Zerreißfestigkeit zu Viskosität, wobei die letztere einen Schwellenwert besitzen muß.

Bei der Messung nach Pfefferkorn zeigt sich, daß die Bildsamkeit bei schneller Verformung größer ist als bei langsamer, und daß das Bild der Bewegung der Masseteilchen sich bei beiden Verfahrensarten grundsätzlich unterscheidet. Bei rascher Verformung tritt risselose Volumenverminderung ein (Fließbild einer rein viskosen Flüssigkeit), während bei langsamer Verformung spiralartige Risse auftreten, ähnlich dem Druckverhalten spröder Körper. Mit zunehmendem Geschwindigkeitsgefälle tritt also Verringerung der Viskosität plastischer Massen ein. Während bei langsamer Verformung der Fließvorgang unstetig schichtenbildend, also „strukturbildend" verläuft, nähert er sich bei höheren Geschwindigkeiten immer mehr dem Zustande des stetigen laminaren Fließens idealer Flüssigkeiten ohne Bildung von Strukturen.

A. Dietzel, B. Dekhne. Rehydratisierter Kaolinit (Amberg) entspricht nicht mehr genau der Ausgangssubstanz, sondern ähnelt mehr einem Fireclay-Typ. Selbst bei Verwendung gleicher Korngrößefraktionen ist er wesentlicher plastischer und feinkörniger; der Anmachwassergehalt liegt höher. Aus Ultrarot-Spektren wird erkannt, daß das Wasser nach der Hydratation z. T. etwas anders chemisch gebunden ist als im Ausgangskaolinit. Dagegen verhält sich der rehydratisierte Kaolinit bei der Zugabe von NaOH bzw. HCl bezüglich der Änderung des p_H-Wertes wie der Ausgangskaolinit: Bei langzeitiger Titration wie eine zweibasische, bei kurzzeitiger Titration wie eine einbasische Säure.

Buchbesprechungen

The Lipids, Their Chemistry and Biochemistry. Vol. I.: Chemistry, Vol. 2: Biochemistry, Digestion, Absorption, Transport and Storage. (Die Fette, ihre Chemie und Biochemie, Band 1: Chemie, Band 2: Biochemie.) Von H. J. Deuel jr.-Los Angeles/Calif. Band 1: XXIV, 982 Seiten mit 94 Abbildungen und 203 Tabellen. Band 2: XXVI, 919 Seiten mit 30 Abbildungen und 116 Tabellen. (New York 1951 und 1955, Interscience Publishers, Inc.) Preis: Band 1 geb. $ 21.—, Band 2 geb. $ 25.—.

Im ersten Band werden die physikalischen und chemischen Eigenschaften der Lipide des Tier- und Pflanzenreiches besprochen.

Nach einer allgemeinen Übersicht über die Fette und ihre systematische Unterteilung in Anlehnung an Bloor im ersten Kapitel werden im zweiten Kapitel die Fettsäuren und das Glyzerin behandelt. Die Fettsäuren werden unterschieden nach ihrem Sättigungsgrad und nach funktionellen Gruppen in Oxy- und Ketosäuren, ferner in alkylsubstituierte, in cyklische und in Dicarbonsäuren. In jeweils einem Abschnitt werden die physikalischen Daten – Schmelzpunkt, Löslichkeit, Netzfähigkeit, Infrarot – U.V. – und Raman-Spektren ferner die Isomerie, Kristallstruktur, Dichte, Oberflächenaktivität u.a.m. besprochen. Sowohl im Text wie in den zahlreichen, übersichtlich geordneten tabellarischen Zusammenfassungen werden die erwähnten physikalischen Eigenschaften den verschiedenen chemischen Charakteristica der einzelnen Fettsäuren gegenübergestellt. Die chemischen Eigenschaften der Fettsäuren werden im Hinblick auf die an die Carboxylgruppe gebundenen Reaktionen betrachtet, – Seifen- und Esterbildung –, Estersynthesen. Ferner werden die durch Veränderungen der Carboxylgruppe sich bildenden Fettsäurederivate besprochen, zum anderen werden die an der Kohlenstoffkette möglichen Reaktionen wie Hydrierung, Oxydation u. a. angeführt. Die Chemie des Glyzerins beschließt das zweite Kapitel, in dem über 700 Literaturstellen zitiert werden.

Im folgenden Kapitel werden die Chemie der Neutralfette, ihre Synthese und Reindarstellung aus natürlichen Fetten behandelt. Von besonderem Wert ist der Abschnitt über die Zusammensetzung der natürlichen Fette und Öle. Über die verschiedenen Kennzahlen hinaus wird die Fettsäurezusammensetzung der Fette von zahlreichen See- und Landtieren und von vielen Pflanzen angegeben. In einem anderen Abschnitt finden sich Daten über die verschiedenen, vornehmlich in Deutschland produzierten synthetischen Fette, ergänzt durch Angaben über die Herstellerfirmen und Kosten. Die physikalischen und chemischen Eigenschaften der Fette werden erschöpfend behandelt.

Im vierten Kapitel werden die wahren Wachse, die Sterine und die an diese Alkohole gebundenen Fettsäuren besprochen. Hinsichtlich der Steroide wird auf die verschiedenen Monographien der jüngsten Zeit verwiesen und nur die Sterine angeführt, die nach der Bloorschen Klassifikation den wachsartigen Stoffen zugehören. Schließlich finden sich Angaben über Triterpene, Farbwachse (Lipochromester), über Squalene und Glyzerinäther.

Im fünften Kapitel werden Phosphatide und Cerebroside abgehandelt. Die Besprechung der Lecithine wie der Cephaline umfaßt jeweils einen Abschnitt über die Struktur, das Vorkommen der verschiedenen Lecithine bzw. Cephaline und deren Reindarstellung aus Organen oder mittels Synthese und die wichtigsten chemischen Eigenschaften einschließlich der enzymatischen Hydrolyse. Unter den Hydrolyseprodukten wird in erster Linie auf das Cholin eingegangen.

Das Sphingomyelin, seine Struktur und die verschiedenen Darstellungsmethoden, die Besprechung seiner Bausteine und sein Vorkommen bilden einen weiteren Abschnitt. In entsprechendem Umfang werden die Acetalphosphatide und die Phosphatidsäuren besprochen.

Im Kapitel über die Cerebroside werden in erster Linie deutsche Autoren zitiert. Neben einem Abschnitt über die Struktur, Darstellung, Reinigung, Eigenschaften der einzelnen Cerebroside und über ihre Hydrolyseprodukte werden auch die verschiedenen Bestimmungsmethoden besprochen.

Kapitel 6 ist den Carotinoiden gewidmet. In besonderen Abschnitten werden die beta-, alpha- und gamma-Carotine, die Phytoxanthine (Carotenole) und die Carotinoide aus dem Tierreich besprochen. Das Vorkommen der einzelnen Carotinoide, der Carotinoidgehalt in verschiedenen Pflanzen und die wichtigsten physikalischen Eigenschaften einschließlich der Absorptionsmaxima und Extinktionskurven der Carotinoide sind in Tabellen zusammengestellt. Ein besonderer Abschnitt behandelt die stereochemischen Eigenschaften der Carotinoide mit weniger als 40 C-Atomen.

Die folgenden Kapitel 7–10 behandeln Vorkommen, Eigenschaften und Chemie der Vitamine A, D, E und K. Die biologische Bedeutung der Vitamine wird gestreift.

In einem Abschnitt über die Verdauung und Resorption der Fette im Magen-Darmkanal werden nach Besprechung der Natur der Fermente und der Galle und deren Rolle im Fettstoffwechsel die Wege der Fettresorption sowie die Verdauung, Resorption und Transport der Fette im einzelnen besprochen. Es folgen die Methoden zur Untersuchung der Fett- und Lipoidresorption, Angaben über das Ausmaß der Resorption der verschiedenen Fette sowie deren Beeinflussung durch andere Faktoren. Im nächsten Abschnitt beschäftigt sich der Verfasser mit der Verwertbarkeit der einzelnen Fette, Methoden für deren Untersuchung und den normalen und pathologischen Faktoren, die sie stören. Es folgt ein Abschnitt über Verdauung, Resorption und Verwertbarkeit der Phospholipide, Wachse, Sterine, Kohlenwasserstoffe, Carotinoide, fettlösliche Vitamine. In einem Abschnitt: „Die Blutlipide" werden deren Natur, ihre quantitativen Beziehungen zu einander, die Konstanz ihrer Blutspiegel, das Ausmaß der Synthese und ihre Umsatzrate behandelt. Es folgen die physiologischen und pathologischen Faktoren, welche die Blutlipidkonzentration beeinflussen, z. B. Alter, Geschlecht, Rasse, Zyklus, Ernährung, Arbeit, Heparin, weiter endokrine Sekretionsstörungen, Anämien, Erkrankungen von Leber, Magen-Darm, Niere, und die Arteriosklerose. Das nächste Kapitel umfaßt Berichte über Organanalysen verschiedener Tierarten, Herkunft des tierischen Körperfettes, Lipidgehalt und -zusammensetzung des Gesamtorganismus, variable und konstante Lipidkomponenten, Lipidspeicherung unter abnormalen Bedingungen. Zum Schluß folgt ein Abschnitt über die Lipidverteilung in den verschiedenen Geweben des Körpers und deren Sekreten.

Das Werk gibt einen ausgezeichneten Überblick über alle biochemischen Probleme der Lipide. Besonders wertvoll ist die Angabe von über 4000 Literaturstellen, die bei Bearbeitung von Teilproblemen ein rasches Eindringen in einen Teil der Originalliteratur ermöglicht. Die Literatur wurde etwa bis 1952 verfolgt. Da in den letzten drei Jahren zum Teil grundlegende Erkenntnisse gewonnen wurden, wäre eine Neuauflage des Buches wünschenswert.

Neben dem Autorenindex ist das Buch mit einem Verzeichnis der pflanzlichen und tierischen Fettquellen und einem ausführlichen Sachverzeichnis ausgestattet. Die Darstellung des umfangreichen Stoffes durch einen Autor kann bei dessen gründlicher Sachkenntnis nur begrüßt werden. Sie ist Stoffwechselforschern, Biologen und Chemikern gleichermaßen wertvoll.

G. Schettler (Marburg/Lahn)

Cellulose and Cellulose Derivates, Part III (Zellulose und Zellulosederivate, Teil II). Von E. Ott, H. M. Spurlin und M. W. Grafflin-Wilmington/Dela. VIII, 1055 Seiten mit 91 Abbildungen. (New York und London 1954, Interscience Publishers, Inc.) Preis: geb. $ 12,—.

Mit dem Band III des „Ott-Spurlin" ist nun die Neuauflage dieses Standardwerkes abgeschlossen. Es werden zunächst die Lösungseigenschaften von Zellulose- und Zellulosederivaten behandelt; hierbei sind die Kapitel über Löslichkeit und die Thermodynamik von Lösungen recht modern geschrieben, aber vielleicht gerade deshalb wird der Praktiker so manche sachliche Auskunft vermissen. So scheint uns, daß z. B. die tatsächlichen Lösungsmittel für Zellulose neben den oft ausführlichen theoretischen Diskussionen etwas zu kurz kommen. Die folgende Besprechung der Molekulargewichtsbestimmung in Lösung, der Viskosität von Fadenmolekülen und der Rheologie erscheint durch die Behandlung durch drei verschiedene Autoren etwas zerrissen (verschiedene Nomenklatursysteme!). Auch scheint uns die Auswahl des Gebotenen nicht immer glücklich; daß so manche wichtige neue Erkenntnis (besonders aus Europa) nicht verarbeitet oder überhaupt nicht erwähnt ist, sei nebenbei gesagt.

Als nächstes werden die mechanischen Eigenschaften der Zellulose und ihrer Derivate behandelt. Dieses Kapitel ist recht ausführlich gehalten und wird auch dem Praktiker vieles geben, erfreulicherweise sind auch dynamische Meßmethoden beschrieben, wenn auch vielleicht nicht in dem Maß, wie sie es verdienten (kein Abrieb-Tester ist beschrieben!). Im letzten Kapitel endlich werden Prüfmethoden zusammengestellt; dieses Unterfangen ist auf jeden Fall sehr zu begrüßen, über die Auswahl der Zusammenstellung wird es naturgemäß immer verschiedene Meinungen geben, uns erscheint sie nicht ganz zeitgemäß. In einem Anhang endlich sind eine Reihe von Daten und Tabellen abgedruckt, die jedem, der wirklich mit Zellulose arbeitet, zweifellos nützlich sein werden. Es folgen dann noch das umfangreiche Autor- und Sachverzeichnis, von denen das letztere etwas übersichtlicher sein könnte.

Alles in allem kann man dem nun vollständigen Werk zubilligen, daß es eine außerordentlich reichhaltige Sammlung von Wissen über Zellulose enthält und im ganzen durchaus modern und zeitgemäß ist – daß es im Augenblick des Erscheinens in manchem bereits ergänzungsbedürftig erscheint, ist das Los aller derartigen großen Werke. Doch kann dies seinen Wert nicht mindern, weder für den Wissenschaftler, der aus den dargebotenen Tatsachen Nutzen ziehen wird, noch für den Praktiker, für den neben dem substantiellen Inhalt besonders die dazwischengestreuten, meist ausgezeichneten allgemeinen Betrachtungen besonders reizvoll sein werden.

J. Schurz (Graz)

Färberei- und textilchemische Untersuchungen. Von Dr. A. Heermann-Agster-Reutlingen. 9. Auflage. VIII, 426 Seiten mit 70 Abbildungen. (Berlin–Göttingen–Heidelberg 1956, Springer-Verlag.) Preis: geb. DM 36,—.

Das klargegliederte Buch zerfällt in einen (kleineren) allgemeinen Teil, der den Anfänger bzw. den Nichtchemiker in die grundlegenden chemischen und physikalischen Methoden der Untersuchung (darunter auch Methoden zur Bestimmung des Redoxpotentials und des r_H-Wertes) einführt, und in zwei große Hauptteile, die sich einerseits mit der Untersuchung einschlägiger Chemikalien und Textilhilfsmittel sowie des Wassers, andererseits mit der Untersuchung der Faserstoffe, ihrem qualitativen und quantitativen Nachweis, dem Nachweis der Faserschädigung und von Fremdsubstanzen, dem Nachweis der Farbstoffklassen, der Prüfung der Farbechtheit und speziellen Prüfungen, wie der Knitter- und Krumpfechtheit, der Verrottungs- und Flammbeständigkeit befassen. Die Darstellung ist frei von überflüssigen Längen und erfreulich klar; ein schönes Beispiel hierfür wie für die zweckmäßige Illustration ist die Beschreibung der chromatographischen Methoden auf S. 37ff. Für viele Praktiker werden beispielsweise die Abschnitte über den Nachweis von Appreturen und Schlichten (besonders auch der synthetischen) sehr erwünscht sein, da man gerade derartige Untersuchungen in manchen ähnlichen Zielen dienenden Fachbüchern vergeblich sucht. Das Buch kann ebenso für den Praktiker wie für den Lernenden bestens empfohlen werden. Die Ausstattung durch den Verlag Springer ist ausgezeichnet.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Zur Besprechung eingegangene Bücher

(Besprechung vorbehalten)

Eitel, W.-Toledo, Ohio: **The Physical Chemistry of the Silicates** XVII, 1592 Seiten mit zahlr. Abbildungen (Chicago 1954, The University of Chicago Press). Preis: geb. $ 45,—.

Ganzenmüller, W.-Tübingen: **Beiträge zur Geschichte der Technologie und der Alchemie.** 389 Seiten mit 26 Abbildungen (Weinheim 1956, Verlag Chemie GmbH). Preis: geb. DM 29,—.

Heilbrunn, L. V.-Philadelphia: **Dynamics of Living Protoplasm.** IX, 327 Seiten mit 64 Abbildungen (New York 1956, Academie Press, Inc.) Ohne Preisangabe.

Kleber, W.-Berlin: **Einführung in die Kristallographie.** 312 Seiten mit 316 Abbildungen (Berlin 1956, Verlag Technik). Ohne Preisangabe.

Kohlrausch, F.: **Praktische Physik, Band 2.** 20. Auflage. XII, 756 Seiten mit 435 Abbildungen und 133 Tabellen (Stuttgart 1956, B. G. Teubner Verlagsgesellschaft). Preis: geb. DM 55,—.

Nachod, F. C.-Rensselaer, N. Y. und J. Schubert-Lemont, Ill.: **Ion Exchange Technology** X, 660 Seiten mit zahlreichen Abbildungen (NewYork 1956, Academie Press, Inc.). Preis: geb. $ 15,—.

Rienäcker, G.-Berlin: **Beiträge zur Kenntnis der Wirkungsweise von Katalysatoren und Mischkatalysatoren** (Abhandlungen der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu

Berlin, Klasse für Chemie, Geologie und Biologie, Jahrg. 1955, Nr. 3). 53 Seiten mit 33 Abbildungen (Berlin 1956, Akademie-Verlag). Preis: brosch. DM 6,50.

Roth, W. A.†-Braunschweig und F. Becker-Saarbrücken: **Kalorimetrische Methoden zur Bestimmung chemischer Reaktionswärmen** (Verfahrens- und Meßkunde der Naturwissenschaft, Heft 12). IV, 116 Seiten mit 51 Abbildungen (Braunschweig 1956, Friedr. Vieweg & Sohn). Preis: kart. DM 12,80.

Riesenfeld-Remy: **Anorganisch-chemisches Praktikum.** 17. Auflage. XIX, 462 Seiten mit 35 Abbildungen (Zürich 1956, Rascher Verlag). Ohne Preisangabe.

Referate

2. Grundwissenschaften

a) Physik

Stamm, R. F. und P. A. Button-Stanford, **Rayleigh's Ratio (Absolute Turbidity Levels) for Benzene and Carbon Tetrachloride. II. Corrections.** (Rayleighs Verhältnis [Absolutstreuung] für Benzol und Tetrachlorkohlenstoff). (J. Chem. Phys. **23**, 2456, 1955.) (1 S.)

Über neue Messungen mit einem Spezial-Photomultiplier wird berichtet. Es werden die Werte angegeben für un- und linear polarisiertes, parallel einfallendes Licht bei 25° C für die sichtbaren Hg-Linien.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

b) Physikalische Chemie

Belegišanin, N.-Beograd, **Die Fluoreszenzlöschung in der U-NaF-Schmelze.** (Glasnik hem. društva Beograd **20**, 23, 1955.) (6 S., serbisch mit englischer Zusammenfassung.)

Der Einfluß verschiedener Elemente auf die Fluoreszenz der Uranschmelze in NaF wurde geprüft. Es hat sich gezeigt, daß Alkali- und Erdalkali-Elemente einen sehr kleinen Effekt ausüben, während sich als ausgezeichnete Löschelemente Cr, Mn, Fe, Co, Ni und Bi bewährten. Keiner der erwähnten Inhibitoren ändert die Wellenlängen des Fluoreszenzspektrums des Systems U-NaF. Die Fluoreszenzlöschung ist von der Konzentration des Inhibitors abhängig, wobei in einigen Fällen (Fe, Bi, Cu) eine lineare Beziehung zwischen dem Logarithmus der Konzentration des Löschmittels und dem Log. der Löschung festgestellt werden konnte.

E. Matijević (Zagreb)

Fleming, P., A. R. Peacocke und R. G. Wallis-Salisbury, Wilts. Engl., **Determination of the Second Virial Coefficient in Dilute Polymer Solutions from Light Scattering Data** (Bestimmung des zweiten Virial-Koeffizienten in verdünnten Lösungen von Polymeren aus Lichtstreuungsdaten). (J. Polymer Sci. **19**, 495–502, 1956). ($7^1/_2$ S.)

Diskussion der verschiedenen Lichtstreuungsverfahren, um Werte für den zweiten Virial-Koeffizienten bei nur einem einzigen Meßwinkel zu gewinnen. Daten für eine bei zwei verschiedenen Wellenlängen vermessenen Probe von Natriumpolyglutamat aus Bacillus anthracis werden angegeben.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Gilbert, G. A. und R. C. L. Jenkins-Birmingham, Engl., **Boundary Problems in the Sedimentation and Electrophoresis of Complex Systems in Rapid Reversible Equilibrium** (Probleme der Grenzen bei Sedimentation und Elektrophorese von komplexen Systemen in schnell-reversiblem Gleichgewicht). (Nature **177**, 853–854, 1956.) ($1^1/_4$ S.)

Für ein Schnellsystem, bei dem Diffusion vernachlässigbar sein und dessen Gleichgewichtseinstellung sofort erfolgen soll, wird der ziemlich allgemeine Fall von zwei verschiedenen Substanzen (A und B), die nach der Gleichung $A + B - C \leftrightharpoons C$ reversibel miteinander reagieren sollen, so behandelt, daß durch die Trennung der reagierenden Substanzen bei der Sedimentation der Anteil von C sich ändert.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Weber, K., Z. Procházka und I. Špoljarić-Zagreb, **Über die Lumineszenz des Luminols. VII. Die Wirkung von Fremdstoffzusatz auf die Luminolreaktion.** (Croat. Chem. Acta **28**, 25, 1956.) (8 S., Original deutsch.)

Es wurde die Wirkung von Fremdstoffzusatz auf die Chemilumineszenz des Luminols bei Anwesenheit von verschiedenen Katalysatoren mit komplex gebundenem Eisen untersucht. Die Fremdstoffe wirken löschend auf die Lumineszenz oder erhöhen ihre maximale Helligkeit. Es konnte zwischen wahrer Inhibitorwirkung, Komplexbildung, Lösungsmitteleinfluß und Elektrolytwirkung im Sinne der Brönstedschen Theorie unterschieden werden.

E. Matijević (Zagreb)

Weber, K. und R. Kostelac-Zagreb, **Über die Lumineszenz des Luminols. VIII. Eine sehr wirksame Inhibition der Luminolreaktion.** (Croat. Chem. Acta **28**, 33, 1956.) (6 S., Original deutsch.)

Die Chemilumineszenz des Luminols (3-Aminophthalhydrazid), die bei der oxydativen Einwirkung des Kalium-Eisen(III)-cyanids auftritt, kann so geleitet werden, daß eine nichtkatalytische bzw. katalytische Reaktion resultiert. Beide Reaktionen sind inhibitorischen Einflüssen durch Fremdstoffe zugänglich, wobei das Hydrochinon eine sehr wirksame Inhibition der nicht-katalytischen Reaktion und Löschung der Lumineszenz in sehr kleiner Konzentration verursacht. Die Halbwertskonzentration dieser Löschung beträgt $1{,}10 \times 10^{-7}$ Mol/l, und es ist bezeichnend, daß Inhibitionen dieser Größenordnung bisher nur bei Kettenreaktionen beobachtet wurden. Andere Inhibitoren wirken wesentlich schwächer. Der vermutliche Reaktionsmechanismus der Lumineszenz wird diskutiert.

E. Matijević (Zagreb)

Voorn, M. J.-Utrecht, **Complex Coacervation. II. Thermodynamic Calculations on a Specific Model, with Application to Two Component Systems** (Komplex-Coacervate. II. Thermodynamische Berechnungen an einem spezifischen Modell mit Anwendung auf Zwei-Komponenten-Systeme). (Recueil **75**, 405, 1956.) (22 S.)

Es wird zunächst eine allgemeine Gleichung gegeben zur Berechnung der freien Energie einer Lösung, die zwei oder mehr Polyelektrolyte in

einer Salzlösung enthält. In der Gleichung $F = F_{el} + F_{mix}$ wird die freie elektrische Energie F_{el} nach der Debye-Hückelschen Theorie und die Mischungsentropie ($F_{mix} = -T \cdot S_{mix}$) nach der Gittermodelltheorie von Flory-Huggins berechnet. Hieraus werden die Bedingungen für das thermodynamische Gleichgewicht im Zweiphasen-j-Komponenten-System abgeleitet. Im zweiten Teil werden die gewonnenen Gleichungen auf ein System angewandt, das aus einem Kolloid-Kolloid-„Salz" PQ in H_2O besteht, in Abwesenheit eines einfachen Salzes. Hierbei wird besonders eingegangen auf die kritischen Bedingungen der Phasentrennung und auf den Einfluß von Kettenlänge und Ladungsdichte auf die Ausbildung von Oberflächenfilmen.

J. Rasper (Frankfurt a. M.)

Voorn, M. J.-Utrecht, **Complex Coacervation. III. Thermodynamic Calculations on Three Component Systems** (Komplex-Coacervate. III. Thermodynamische Berechnungen an Drei-Komponenten-Systemen). (Recueil **75**, 427, 1956.) (20 S.)

Unter Anwendung des Modells der Komplex-Coacervation wird ein Phasendiagramm berechnet, welches den Einfluß eines Elektrolyten auf ein Komplex-Coacervat in einer Mischung von zwei Polyelektrolyten in äquivalentem Verhältnis erkennen läßt. Charakteristisch für dieses Diagramm sind eine „spinodiale" und eine „binodiale" Kurve, aus deren Lage die kritischen Bedingungen des Systems bestimmt werden können.

J. Rasper (Frankfurt a. M.)

d) Organische Chemie

Krässig, H.-Freiburg, **Über Umsetzungsprodukte von aliphatischen Diaminen mit Formaldehyd.** (Makromol. Chemie, **17**, 77, 1956.) (55 S.)

Bei der Umsetzung von N, N'-Disubstitutionsprodukten oder Monochlorhydraten aliphatischer Diamine mit Formaldehyd im Molverhältnis 1:1 entstehen aus Äthylen- bzw. Prophylendiamin Derivate des Tetrahydroimidazols bzw. des Hexahydropirimidins. Hexamethylen-monochlorhydrat reagiert wie ein einwertiges primäres Amin und bildet das 1, 3, 5-Trihexylamino-hexahydrotriazin.

Werden die aliphatischen Diamine mit Formaldehyd im Molverhältnis 1:2 umgesetzt, erhält man höhermolekulare Produkte, die durch Polymerisation der zugrunde liegenden Bismethylendiamine erfolgt sein müssen. Aus Äthylendiamin entsteht ein kristallines Gemisch verschiedener, vermutlich cis-trans isomerer cykl.-Bismethylen-di-tetrahydroimidazole. Propylendiamin gibt kristallines cykl. Tetramethylen-tetrahexahydropyrimidin. Der Strukturbeweis wurde durch Umsetzung mit schwefliger Säure geführt, wobei Tetraimidazol- bzw. Hexahydroimidazol-N-methansulfonsäure entstand.

Aus den aliphatischen Diaminen mit mehr als 4 C-Atomen entstanden Stoffe mit dreifach dimensional vernetzten Hexahydrotriazinringen. Die monomeren Bismethylendiamine sind nicht beständig. Durch Reaktionen, die unter Aufspaltung der polymeren Produkte verlaufen, lassen sich aber definierte Derivate der Monomeren gewinnen.

A. Giller (Wiesbaden)

Krässig, H. und G. Greber-Freiburg, **Über die Umsetzungen von Terephthalaldehyd mit aliphatischen Diaminen.** (Makromol. Chemie, **17**, 131, 1956.) (24 S.)

Bei der Kondensation von Terephthalaldehyd mit aliphatischen Diaminen entstanden je nach den Kondensationsbedingungen O-haltige oder O-freie amorphe Produkte, deren Kondensationsgrad höchstens 10 betrug.

Unter geeigneten Bedingungen lieferte die Kondensation von Terephthalaldehyd mit γ, γ'-Diaminodipropyläther in 75%iger Ausbeute eine kristalline 30-gliedrige, cyklische Schiffsche Base (I), deren Konstitution durch Hydrierung und durch Anlagerung von Blausäure bewiesen werden konnte. Analoge Ergebnisse lieferte die Kondensation des Dialdehyds mit β, β'-Diaminodiathyläther und β, β'-Diaminodiäthylamin. Bei Verwendung von β, β'-Diaminodiäthylsulfid entstand neben einem amorphen Kondensat nur wenig kristalline Base.

I geht beim Erhitzen in konzentrierter Lösung in eine makropolymere, lineare, instabile Poly-Schiffsche Base über.

A. Giller (Wiesbaden)

Krässig, H. und G. Greber-Freiburg, **Über die Umsetzungen aromatischer Ätherdialdehyde mit aliphatischen Diaminen.** (Makromol. Chemie, **17**, 158, 1956.) (23 S.)

Methylenglykol-, Diäthylenglykol- und Triäthylenglykol-bis-(4-formylphenyläther) geben bei der Umsetzung mit aliphatischen Diaminen überwiegende Gemische von linearpolymeren, niedermolekularen Schiffschen Basen. Die Umsetzung der Ätherdialdehyde mit γ, γ'-Diaminodiäthylamin liefert vielgliedrige dimere Ringe. Monomere Ringe ergibt die Reaktion mit β, β'-Diaminodiäthyläther. Mit β, β'-Diaminodiäthylsulfid werden nur amorphe, nicht cyklische Körper erhalten, weil das S-Atom im Gegensatz zum O-Atom die Molekülgestalt für einen Ringschluß ungünstig beeinflußt.

A. Giller (Wiesbaden)

f) Biologie und Medizin

Woohsmann, H.-Rostock, **Der Stand des Metachromasieproblems.** (Protoplasma **45**, 618, 1956.) (12 S.)

Das Sammelreferat beginnt mit photometrischen Untersuchungen an wäßrigen metachromatischen Farbstoffen und diskutiert die Ein- oder Zweigipfeligkeit der Absorptionskurven und in der Literatur behandelte Deutungen (Verschiebung zwischen metachromatischer und normaler Farbstoffmodifikation, bei starker Konzentration Bildung planparalleler Molekeln und Ionen usw.), sowie die Polymerisationstheorie polymethiner Farbstoffe. Bei den Spektren metachromatisch gefärbter Mukopolysaccharide und Nucleinsäuren werden positive und negative Metachromasie unterschieden und letztere auf Entstehung eines andern Komplexes (oder eines orthochromatischen Farbtons) zurückgeführt. Zumal für die Vitalfärbung mit metachromatischen Farbstoffen wichtige Versuche werden dargelegt und die Reaktionen zwischen chromotropen Substanzen und basischen Farbstoffen untersucht. Verglichen werden die Phänomene mit dem Verhalten der Einschlußverbindungen (s. die gleichnamige Monographie von F. Cramer, Berlin 1954), wobei vielerlei Übereinstimmungen gefunden werden.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Frank, H.-München, **Qualitative Änderungen der Aminosäurezusammensetzung einiger Pilze.** (Naturwiss. **43**, 199, 1956.) (5/8 S.)

Absteigende, zweidimensionale Methode mit Lösungsmittel i-Propanol/Eisessig/Wasser 70:20:10 oder Picolin/Wasser/Ammoniak 70:28:2. Verbreitetes Vorkommen von 16 Aminosäuren, aber Glukosamin bei manchen Gattungen erst nach Einsetzen der Sporenbildung; Cystin in der Menge beeinflußt bei Schwermetallvergiftung.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Strugger, S.-Münster/W., **Elektronenmikroskopische Beobachtungen an den Chloroplasten von Chlorophytum comosum.** (Ber. D. Bot. Ges. **69**, 177, 1956.) (1 1/2 S.)

An der Grenze zwischen einem aus globulären Teilchen aufgebauten Stromaplasmasol (Senns Peristromium) und dem Cytoplasma liegt eine zweischichtige Grenzschicht des Chloroplasten, dessen gelartiger Zentralkörper den von Steinmann und Sjöstrand (Expt. Cell Res. **8**, 15, 1955) beschriebenen Bau aus Träger- und Granadoppellamellen zeigt und im Medianschnitt die Geldrollennatur der Grana erkennen läßt.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Kaho, H.-Hamburg, **Untersuchungen über die antagonistische Wirkung von Mono- und Disacchariden und chemisch nahestehenden Stoffen bei der Wirkung einiger Elektrolyte auf das Pflanzenplasma I.** (Protoplasma **45**, 560, 1956.) (33 S.)

Auf die in großer Zahl erprobten, bei Rotkohl und Rhoeo plasmakoagulierend wirkenden Rhodanide, Nitrate, Jodide, Bromide, Chloride, Acetate, Tartrate, Citrate und Sulfate erweisen sich die vielen geprüften Zucker und mehrwertigen Alkohole entsprechend der Zahl ihrer OH-Gruppen in zunehmender Weise als Antagonisten (Steigerung in der Reihe Mono- < Di- < Trisaccharide; die höheren Alkoholhomologen ähnlich). Die Wirkung ergibt sich aus der Herabsetzung der Permeabilität der Zellen für die Salze. Zucker und Alkohole rufen eine Oberflächenverfestigung des Plasmas (vermutlich an den Phosphatiden) hervor.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Flasch, A.-Wien, **Die Festigkeit der Bindung einiger basischer Farbstoffe in vitalgefärbten Pflanzenzellen.** (Protoplasma **45**, 593, 1956.) (22 S.)

Die – allerdings vom Gerbstoffgehalt der Vakuole abhängige – Nichtauswaschbarkeit der Vitalfarbstoffe bezieht sich nur auf solche hoher (Basen-) Dissoziationskonstanten und in der p_H-Skala hoch gelegenem Umschlagbereich, wie Brillantcresyl- und Toluidinblau, nicht aber auf schwer ionisierbare Farbstoffe, wie Rhodamin B oder Chrysoidin mit Umschlag im sauren Bereich. Neutralrot mit Umschlag um den Neutralpunkt nimmt eine Zwischenstellung ein. Die Bindungsfestigkeit der Farbstoffe scheint danach mit der Neigung, in wäßriger Lösung Ionen zu bilden, einigermaßen parallel zu gehen.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Lindner, J.-Mannheim, **Eine einfache Methode zur Analyse von Gewebsschnitten.** (Naturwiss. **43**, 201, 1956.) (5/8 S.)

Die geschilderte „direkte Gewebsanalyse" arbeitet nach Art der Papierchromatographie und -elektrophorese, aber mit Gefrierschnitten lebensfrisch entnommener Gewebe, die teils unverändert, teils nach bestimmten Extraktionen untersucht und mit Kontrollmischungen als Teststoffe verglichen werden.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

3. Grenzflächenerscheinungen

b) Grenzflächenspannung und Adsorption

Končar-Djurdjevic, S. und R. V. Planojević-Beograd, **Die Abhängigkeit der Farbe des Adsorbens von der Menge des adsorbierten Farbstoffes.** (Glasnik hem. društva Beograd **20**, 257, 1955.) (9 S., serbisch mit englischer Zusammenfassung.)

Es wurde die Abhängigkeit der Farbe des Silikakegels von der Menge des adsorbierten Methylenblaus gemessen, und zwar für statische und dynamische Adsorption, wenn das Gleichgewicht noch nicht erreicht ist. Die Adsorption wurde mit sechs verschiedenen Konzentrationen der Farbstofflösung in vier Zeitintervallen durchgeführt. Die adsorbierte Menge wurde durch Kolorimetrieren der Farbstofflösung vor und nach der Adsorption bestimmt und in g/cm² der Adsorbentsfläche angegeben. Bei gleicher Menge des adsorbierten Farbstoffes war die Intensität der Färbung der Oberfläche schwächer bei dynamischer als bei statischer Adsorption, was durch tieferes Eindringen der Farbstoffmoleküle in den Adsorbent während der dynamischen Adsorption erklärt wird.

E. Matijević (Zagreb)

Mićić, J.-Beograd, **Die Bestimmung der Adsorptionskapazität des Silikagels für aromatische Kohlenwasserstoffverbindungen.** (Glasnik hem. društva Beograd **20**, 285, 1955.) (5 S., serbisch mit englischer Zusammenfassung.)

Es wurde eingehend eine einfache und schnelle Methode zur Bestimmung der Adsorptionskapazität des Silikagels für aromatische Kohlenwasserstoffverbindungen beschrieben. Gemessen wird der Brechungsindex einer Mischung von aromatischen und nicht aromatischen Kohlenwasserstoffverbindungen vor und nach der Adsorption. Die Werte werden in die Gleichung

$$a = \frac{V}{m} \frac{n_s - n_s'}{n_A - n_s'}$$

eingesetzt, wo a das Volumen des adsorbierten aromatischen Kohlenwasserstoffs pro 1 g des Silikagels, m das Gewicht des Silikagels, V das Volumen der binären Mischung, n_s und n_s die Brechungsindizes der Mischung vor und nach der Adsorption und n_A der Brechungsindex der aromatischen Kohlenwasserstoffverbindung bedeuten. Experimente wurden mit der Mischung von Toluol und Isooktan durchgeführt, die ergeben haben, daß die Adsorptionskapazität beträchtlich von der Feuchtigkeit des Silikagels abhängig ist, während die Teilchengröße und die Temperatur praktisch ohne Einfluß sind.

E. Matijević (Zagreb)

O'Connor, D. J. und J. V. Sanders-Melbourne, **Hydrophobic Monolayers on Platinum, Mica, and Silica** (Hydrophobe monomolekulare Schichten auf Platin, Glimmer und Quarzglas). (J. Colloid Sci. **11**, 158, 1956.) (9 S.)

Plättchen aus Platin, Glimmer und Quarzglas wurden in Lösungen von kationaktiven oder anionaktiven Paraffinkettensalzen bei verschiedenen Konzentrationen C eingetaucht und nach einiger Zeit wieder herausgezogen. Die kationaktiven Stoffe waren Cetyl- und Dodecyltrimethylammoniumbromid; als anionaktive Stoffe wurden Natriumcetylsulfat und Kaliumlaurat verwendet.

Im allgemeinen besteht ein gewisser Konzentrationsbereich C_1–C_2, wo das Plättchen hydrophob ist, während unterhalb C_1 und oberhalb C_2 das Plättchen benetzt aus der Lösung herauskommt. Eine Ausnahme macht Quarzglas in Lösungen anionaktiver Stoffe, wo im gesamten Konzentrationsbereich Benetzung eintritt. Hydrophobierte Oberflächen werden auch beim Abspülen mit reinem Wasser nicht wieder benetzbar, ausgenommen Glimmer nach Hydrophobierung mit einem anionaktiven Stoff. Der Beginn der Hydrophobierung bei C_1 wird auf eine monomolekulare Adsorptionsschicht des Paraffinkettensalzes mit nach außen gerichteten Paraffinketten zurückgeführt, während die Wiederbenetzung bei C_2 durch die Bildung einer zweiten adsorbierten Molekülschicht mit umgekehrter Orientierung erklärt wird.

H. Lange (Düsseldorf)

4. Kolloide Systeme

a) Dispersionen

Milićević, B. T.-Beograd, **Schwebefähigkeit der Suspensionen.** (Glasnik hem. društva Beograd **20**, 251, 1955.) (6 S., serbisch mit deutscher Zusammenfassung.)

Es wurde eine mathematische Stilisation der Theorie der Schwebefähigkeit gegeben. Die physikalisch-chemische Interpretation und die Art und Weise für die vereinfachte Auswertung der Resultate wurden vorgeschlagen. Die theoretischen Voraussetzungen wurden an einer Serie von Experimenten geprüft.

E. Matijević (Zagreb)

Maricić, S. und M. Vidan-Zagreb, **The Kinetics of the Formation of Aluminium Hydroxide by Seeding Sodium Aluminate Solutions with Hydrargillite Crystals. III. The Effect of Coarse-Grained Seed** (Kinetik der Bildung von Aluminiumhydroxyd aus Natriumaluminat-Lösungen durch Impfung mit Hydrargillit-Kristallen. III. Effekt des grobkörnigen Impfstoffes). (Arhiv kem. **27**, 215, 1955). (2 S.)

Die Impfung der Natriumaluminat-Lösungen mit grobkörnigem Impfstoff (Hydrargillit-Kristalle), aus dem die feinen Teilchen weitgehend entfernt wurden, sowie die Dispersitätsbestimmung der künstlichen Mischung von groben und feinen Teilchen in Aluminatlösungen haben gezeigt, daß die groben Teilchen in solchen Lösungen nur weiter wachsen können. Wenn aber feine Teilchen auch in sehr kleinen Mengen anwesend sind, verursachen sie – ungeachtet der groben Teilchen – die Nukleation (Kernbildung).

E. Matijević (Zagreb)

Iveković, H., T. Vrbaški und D. Pavlović-Zagreb, **On the Changes of Viscosity Preceding the Precipitation of Aluminium Hydrate from Aluminate Solutions** (Über die Viskositätsänderung der Aluminatlösungen vor der Ausscheidung des Aluminiumhydroxyds). (Croat. Chem. Acta **28**, 41, 1956.) (11 S.)

Es wurde die Änderung der Viskosität und des spezifischen Gewichtes der klaren Aluminatlösungen von dem Moment der Vorbereitung bis zu der Ausscheidung des Aluminiumhydroxyds verfolgt. Die Versuche wurden mit reinen Aluminatlösungen sowie mit zugesetztem Methanol durchgeführt. Die Lösungen erhielten von 0,916 bis 1,029 Mol Al_2O_3/l und von 1,427 bis 1,567 Mol Na_2O/l, während das Verhältnis $Al_2O_3 : Na_2O$ zwischen 1 : 1,445 und 1 : 1,556 variierte. Es hat sich gezeigt, daß die Viskosität allmählich ansteigt (wobei die Zeit-Viskosität-Kurven ein periodisches Wachsen und Fallen aufweisen), bis ein Maximum erreicht wird. In diesem Moment beginnt die Ausscheidung und zugleich ein steiles Abklingen der Viskosität. Zwischen Methanol und Natriumhydroxyd in wäßriger Lösung soll eine labile Verbindung mit dem molekularen Verhältnis 1 : 1 gebildet werden, die auch in der Aluminatlösung unverändert bleibt. Man konnte berechnen, daß in Aluminatlösungen mit Methanol Polyaluminat-Komplexe in höheren Konzentrationen anwesend sein müssen, denen – unter der Voraussetzung, daß nur eine Art der Komplexionen besteht – die Formel $Al_3(OH)^-_{10}$ entspricht.

E. Matijević (Zagreb)

Černicki, B. und B. Težak-Zagreb, **Methorics of the Precipitation Processes. XII. Mutual Influence of Silver Halides in Precipitation Processes** (Methorik der Fällungserscheinungen. XII. Gegenseitiger Einfluß der Silberhalogenide in den Fällungsprozessen). (Croat. Chem. Acta **28**, 13, 1956.) (6 S.)

Es wurden die Fällungskurven sowie die Koagulationskurven der Silberhalogenide ermittelt, wenn die Halogenidkomponente aus einer Mischung von Br^- und J^-, bzw. Cl^- und J^- bestand. Schon kleine Zusätze des Jodids (dessen Silbersalz die kleinste Löslichkeit im Vergleich mit anderen Silberhalogeniden aufweist) beeinflussen beträchtlich die Fällungs- und Koagulationsprozesse des Silberbromids und Silberchlorids. So verschiebt der Zusatz von KJ (1%) erheblich das Konzentrationsmaximum des Systems $AgNO_3$-KBr in der Richtung von höheren K^+-Konzentrationen, wobei sich auch noch ein neues Maximum, und zwar das isoelektrische Silberjodid Maximum unabhängig entwickelt. Kleine Zusätze von J^- beeinflussen auch die Größe der Kolloidteilchen sowie ihre Wachstumsgeschwindigkeit. Ähnliche Effekte wurden auch an Silberchlorid-Systemen gefunden. Weiterhin wurde die Elektrolytkoagulation mit neutralen Elektrolyten [KNO_3, $La(NO_3)_3$] der gemischten Silberhalogenide untersucht. Es hat sich gezeigt, daß für die Koagulation des Silberbromids bzw. Silberchlorids in statu nascendi höhere Konzentrationen des Kaliumnitrats erforderlich sind, wenn J^- zugesetzt wird. Bei der Koagulation mit $La(NO_3)_3$ ist der Effekt umgekehrt. In der Diskussion der Resultate wird angenommen, daß bei der Entstehung des Kristallgitters der Silberhalogenide diejenigen Halogenidionen einen Vorteil haben, die mit dem Silber schwerer lösliche Salze bilden.

E. Matijević (Zagreb)

d) Assoziationskolloide

Harva, O.-Vlaardingen, **The Effect of Long-Chain Alcohols on the Properties of Sodium Laurate Solutions. Part I. Surface Tension** (Der Einfluß langkettiger Alkohole auf die Eigenschaften von Natriumlaurat-Lösungen. Teil I. Oberflächenspannung). (Recueil **75**, 101, 1956). ($10^1/_2$ S.)

Die Oberflächenspannungs-Konzentrationskurven für wäßrige alkalische Lösungen von Natriumlaurat, denen aliphatische primäre Alkohole von C_6 bis C_{10} in verschiedenen Konzentrationen zugesetzt waren, wurden bestimmt. Von C_8 an bewir-

ken die Alkohole, wenn sie in genügender Konzentration zugesetzt werden, das Auftreten von zwei Knickpunkten in den Kurven. Der zweite Knickpunkt entspricht der kritischen Mizellbildungskonzentration, während der erste auf eine Komplexbildung zwischen Seife und Alkohol zurückgeführt wird. Das Produkt $C_L \cdot C_A$ aus der Lauratund der Alkoholkonzentration beim ersten Knickpunkt ist für einen gegebenen Alkohol konstant. Ferner ist $\log (C_L \cdot C_A)$ eine linear abfallende Funktion der Zahl der C-Atome des Alkohols.

H. Lange (Düsseldorf)

Harva, O.-Vlaardingen, **The Effect of Long-Chain Alcohols on the Properties of Sodium Laurate Solutions. Part II. Critical Micelle Concentration** (Der Einfluß langkettiger Alkohole auf die Eigenschaften von Natriumlaurat-Lösungen Teil II. Kritische Mizellbildungskonzentration). (Recueil **75**, 112, 1956.) (5 S.)

Die kritische Mizellbildungskonzentration (CMC) von Natriumlaurat in wäßrigen alkalischen Lösungen nimmt bei Zusatz von langkettigen Alkoholen linear mit der Alkoholkonzentration C_A ab, jedoch nur bis zu einem bestimmten Wert von C_A. Das Abbiegen der Kurven bei höheren C_A wird auf eine Komplexbildung zwischen Seife und Alkohol zurückgeführt. 1,2-Dekandiol zeigt den gleichen Abbruch der linearen Beziehung zwischen C_A und der CMC bei einem bestimmten C_A wie die einwertigen Alkohole, nicht jedoch 1,10-Dekandiol, welches offenbar nicht zur Komplexbildung mit Seife neigt.

H. Lange (Düsseldorf)

5. Makromolekulare Substanzen

a) Natürliche Makromoleküle (Proteine, Kohlehydrate, Nucleinsäuren, Kautschuk)

Choudhury, P. K. und H. P. Frank-Brooklyn, NY., **Light Scattering Measurements of Cellulose Solutions in Concentrated Acids** (Lichtstreuungsmessungen von Zellulose-Lösungen in konzentrierten Säuren). (J. Polymer Sci. **20**, 218–223, 1956.) (5 S.)

Zelluloselösungen wurden in konzentrierter Phosphor- (85%) und konzentrierter Schwefelsäure (65%) durch Lichtstreuung untersucht und mit Glucoselösungen verglichen. Aus den Ergebnissen folgt, daß Zellulose und Glucose mit starken Säuren unter Bildung von 5-Hydroxymethylfurfural reagieren, welches seinerseits zur Polymerisation neigt.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Lenormant, R. und C. de Loze-Paris, **Effets comparés de l'hydratation et des variations de p_H sur le spectre I.R. de l'acide desoxyribonucléique** (Vergleich der Einflüsse von Hydratation und p_H-Änderung auf das Ultrarot-Spektrum der Desoxyribonukleinsäure). (Bull. Soc. Chim. France **1955**, 1505.) ($2^1/_2$ S.)

Für Na-Desoxyribonukleatfilme in Wasser und D_2O zeigte die Absorption bei 1692 cm^{-1} in saurem Medium einen Anstieg, was auf die Ionisation der Aminogruppen zurückgeführt wird. Alkalische Medien begünstigen Banden zwischen 1630 und 1570 cm^{-1}, die zu Imino-Enol-Struktur in Beziehung gesetzt werden. In neutraler Lösung herrschen ungeladene Imino-Enol-Gruppen vor.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Loftfield, R. B. und A. Harris-Boston, Mass., **Participation of Free Amino Acids in Protein Synthesis** (Beteiligung von freier Aminosäure an der Proteinsynthese). (J. Biol. Chem. **219**, 151–159, 1956.) ($8^1/_2$ S.)

C^{14}-markiertes 1'-Valin, 1'-Isoleucin und 1'-Leucin wurden kontinuierlich Ratten eingegeben, um eine relativ konstante Radioaktivität während einer Dreitagesperiode aufrechtzuerhalten. Man injizierte saccharitertes Eisenoxyd zur Anregung der Ferritin-Synthese. Das nach verschiedenen Zeiträumen isolierte Ferritin besaß die gleiche Radioaktivität hinsichtlich der drei Aminosäuren, als wie sie in den Lebergeweben festzustellen war. Daraus ist zu schließen, daß Ferritin gleich einigen anderen Proteinen nur aus freien Aminosäuren und nicht direkt aus anderen Eiweißkörpern synthetisiert wird.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Hirs, C. H. W.-New York, **The Oxidation of Ribonuclease with Performic Acid** (Die Oxydation von Ribonuklease mit Perameisensäure). (J. Biol. Chem. **219**, 611–621, 1956.) ($10^1/_4$ S.)

Durch Vergleich der Aminosäurenzusammensetzung des oxydierten Produktes mit der des nativen Proteins wurde die Oxydation von Ribonuklease mit Perameisensäure bei verschiedenen Bedingungen untersucht. Wird chloridfreie Ribonuklease bei 0° oxydiert, so erfährt das Cystin eine Umwandlung zur Cysteinsäure und das Methionin zum Sulfon, aber keine andere Aminosäure wird dabei merklich beeinflußt. Bei Gegenwart von Chloridspuren benötigt man schon eine ziemlich tiefe Temperatur (—10°), um die Bildung von etwas Chloro-Tyrosin zu verhindern. Durch die Dinitro-Phenyl-Methode ließ sich keine Spaltung der Peptidbindungen während der Oxydation feststellen.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Stacy, C. J. und J. F. Foster-Lafayette, Ind., **A Light Scattering of Corn Amylopectin and Its Beta-Amylase Limit Dextrin** (Lichtstreuungsuntersuchung von Korn-Amylopektin und seinem β-Amylase-Grenzdextrin). (J. Polymer Sci. **20**, 57–65, 1956.) (9 S.)

Der Dispersionsgrad eines Maisamylopektins und seines β-Amylase-Grenzdextrins wurden in normal-Alkali, wasserfreiem Äthylendiamin, Äthylendiaminhydrat, Formamid und Wasser durch Lichtstreuungsmessungen (Winkelabhängigkeit) untersucht. Das MG. von Amylopektin und Grenzdextrin beträgt 80 Millionen bzw. 29 Millionen. Die Rotationsradien der Produkte betragen 2090 und 1340 Å. Es wird geschlossen, daß das einfachste Modell, welches mit den Daten übereinstimmt, eine sphärische symmetrische Verteilung von Segmenten ist, wobei die Segmentdichte mit r abnimmt.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Hirs, C. H. W., S. Moore und W. H. Stem-New York, **Peptides Obtained by Tryptic Hydrolysis of Performic Acid-Oxidized Ribonuclease** (Peptide, die bei der Trypsinhydrolyse von perameisensäureoxydierter Ribonuklease erhalten werden). (J. Biol. Chem. **219**, 623–642, 1956.) ($19^1/_2$ S.)

Natur und Anteil der durch Ionenaustausch-Chromatographie isolierten Peptide aus trypsinhydrolisierter oxydierter Ribonuklease beweisen, daß Transpeptidation bei der Verwendung von Trypsin als Reagens für die Proteinspaltung nicht

stört. Die aus Trypsinhydrolysat zurückgewonnenen 13 Peptide deuten auf ein Molekül hin, das 124 Aminosäurereste besitzt und dessen Molekulargewicht 13 683 beträgt.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Prins, H. K. und T. H. J. Huisman-Groningen, **Chromatographic Behaviour of Haemoglobin E** (Chromatographisches Verhalten von Hämoglobin E). (Nature **177**, 840–841, 1956.) ($^1/_2$ S.)

Beschreibung des Verhaltens eines abnormalen menschlichen Hämoglobins (E) durch chromatographische Trennung.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Tanford, C., J. G. Puzzell, D. G. Randa und S. A. Swanson-Iowa-City, **The Reversible Expansion of Bovine Serum Albumin in Acid Solution** (Die reversible Ausdehnung von Serumalbumin in saurer Lösung). (J. Amer. Chem. Soc. **77**, 6421, 1955.) ($7^1/_8$ S.)

Zwischen $p_H = 4{,}3$ und $p_H = 10{,}5$ liegt Rinderserumalbumin in einer kompakten Form vor, während es unterhalb und darüber eine Expansion erfährt. Durch Lichtstreuungs- und Viskositätsmessungen war festzustellen, daß die kompakte Form durch ein Netz von Bindungen zusammengehalten wird, woran die Seitenketten des Proteins beteiligt sind. In der Nähe der obengenannten p_H-Grenzwerte ergibt die Titration dieser Seitenketten den Übergang in eine expandierbare Form. Diese erfährt eine dauernde Vergrößerung, die mit der Ladung zu- und mit der Ionenstärke abnimmt mit dem Zwecke einer Reduktion der elektrostatischen freien Energie. Beim Stehenlassen tritt eine weitere langsame Moleküländerung ein. Der Gesamtprozeß ist reversibel, einschließlich der langsamen Änderungen am Schluß.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Combet, S.-Montpellier, **Etude du Comportement Acido-Basique de la Gelatine** (Untersuchungen über das sauer-basische Verhalten von Gelatine). (J. Chim. Phys. **53**, 422, 1956.) (8 S.)

Die potentiometrische Titrationskurve von in 0,5 n KNO_3 gelöster Gelatine kann mit Erfolg interpretiert werden nach der Theorie der Dissoziation eines Polyelektrolyten. Es werden im wesentlichen drei Bereiche unterschieden: Der carboxylische, der Imidazol- und der Amino-Bereich. Die aus dem p_H leicht zu berechnenden Ionisierungsenthalpien sind mit früheren Werten gut vergleichbar.

J. Rasper (Frankfurt a. M.)

Hanig, M. und J. R. Shainoff-Pittsburgh, Penns., **Specific Refractive Increment of Serum Lipoproteins Obtained by Flotation** (Spezifisches Brechungsinkrement von Lipoproteinen, die durch Flotation erhalten wurden). (J. Biol. Chem. **219**, 479, 1956.) ($8^1/_4$ S.)

Für das spezifische Brechungsinkrement von Lipoproteinen, die mittels Flotation durch NaCl-Zugabe fraktioniert wurden, ist der Wert 0,151 $(g/ml)^{-2}$ für alle in der Ultrazentrifuge auftretenden Zonen (S_f 0–12 und S_f 12–100) gefunden worden. Die Konstanz des Inkrements im ganzen Bereich des Protein-Dichtespektrums ermöglicht eine refraktometrische Konzentrationsbestimmung, wenn die Zusammensetzung des Lösungsmittels bekannt ist.

J. Rasper (Frankfurt a. M.)

Hill, R. M. und D. R. Briggs-St. Paul, Minn., **A Study of the Interaction of β-Octylbenzene-p-Sulfonate with β-Lactoglobulin** (Eine Untersuchung über die Wechselwirkung zwischen n-Octylbenzol-p-Sulfonat und β-Lactoglobulin). (J. Amer. Chem. Soc. **78**, 1590, 1956.) (7 S.)

Die Bindung dieses Sulfonats an β-Lactoglobulin geschieht mit wachsender Sulfonatkonzentration in drei Stufen. Während bei sehr geringen Konzentrationen vom Eiweißmolekül etwa 2–3 Sulfonatmoleküle gebunden werden, steigt diese Zahl sehr schnell auf etwa 22. Dann tritt jedoch gleichzeitig eine dritte Bindungsart auf, die micellarer Natur ist und auf Wechselwirkung zwischen Sulfonatmolekülen in Lösung und an Protein gebunden beruht. Aus der Gestalt der Wechselwirkungsisotherme werden Schlüsse gezogen auf die Art der Wechselwirkung und auf die Stabilisierungsbedingungen.

J. Rasper (Frankfurt a. M.)

Erlander, S. und D. French-Ames, Iowa, **A Statistical Model for Amylopectin and Glycogen. The Condensation of the A-R-B_f Units** (Ein statistisches Modell des Amylopektins und Glykogens. Die Kondensation der A-R-B_f Einheiten). (J. Polymer Sci. **20**, 7–28, 1956.) (22 S.)

Es wird ein statistisches Modell für ein Makromolekül gegeben, welches aus Monomeren mit zwei reaktionsfähigen Gruppen aufgebaut ist. Abweichend von Flory wird vorausgesetzt, daß die verschiedenen B-Gruppen in den A-R-B_{f-1} Monomeren verschieden reaktionsfähig sind. In Anlehnung an Berechnungen von Flory, W. Kuhn, Stacy und Foster werden Gewichtsmittel-, Zahlenmittel- und „Z"-Mittel-Polymerisationsgrad sowie Verteilungskurven der Polymerisationsgrade berechnet und die Ergebnisse mit den in der Literatur vorliegenden Meßdaten für Amylopektin und Glykogen verglichen.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Daruwalla, E. H. und G. M. Nabar-Bombay, **Acid Hydrolysis of Cellulose** (Säurehydrolyse von Zellulose). (J. Polymer Sci. **20**, 205–208, 1956.) ($3^1/_2$ S.)

Die von anderen Autoren zur Entfernung des amorphen Anteils der Zellulose benutzte Hydrolyse mittels Salzsäure wird durch eine schonendere Behandlung mittels In-H_2SO_4 bei 30° C ersetzt; es werden Polymerisationsgrad, Kupferzahl, Jodaufnahme, Permanganatverbrauch und Farbstoffaufnahme in den einzelnen Reaktionsabschnitten untersucht. Im Gegensatz zu dem durch einen Gewichtsverlust von 3% gekennzeichneten ersten Reaktionsabschnitt findet in dem durch einen weiteren Verlust von 2% gekennzeichneten zweiten Abschnitt keine Änderung des Kristallinitätsgrades statt.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Zahn, H., P. Rathgeber, E. Rexroth, R. Krzikalla, W. Lauer, P. Miro, H. Spoor, F. Schmidt, R. Seidel und D. Hildebrand-Heidelberg, **Oligomere vom Polyamid- und Polyester-Typ.** (Angew. Chemie **68**, 229, 1956.) (10 S.)

Oligomere sind Polymere bzw. Polykondensate sehr niedrigen Polymerisationsgrades. Sie werden entweder durch einen schrittweise verlaufenden Aufbau aus den Monomeren oder durch Partialhydrolyse aus Polykondensaten oder durch Extraktion aus technischen Polykondensaten gewonnen. Sie können linear oder zyklisch gebaut sein.

Derartige Produkte werden infrarotspektroskopisch und röntgenographisch untersucht und die Möglichkeiten skizziert, die sich für die Aufklärung der Kristallstruktur der Polyester- und Polyamidfasern, für die Aufklärung von Färbeproblemen und für die qualitative Analyse von Mischgespinsten ergeben.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Husemann, E. und R. Reß-Freiburg, **Über natürliche und synthetische Amylose. V. Über Oxyäthylamylosen.** (J. Polymer Sci. **19**, 389–400, 1956.) (12 S.)

Oxyäthylamylosen werden aus Amylose und Äthylenoxyd in alkalischem Medium unter Luftausschluß hergestellt. Sie lassen sich leichter untersuchen als Amylosen, welche unregelmäßige Molekülgestalt haben. Durch Fraktionieren der Oxyäthylamylosen wird ein scharfes Häufigkeitsmaximum beim Polymerisationsgrad 1200 festgestellt, wobei Anteile unter dem Polymerisationsgrad 500 kaum vorhanden sind. Die Geschwindigkeit des Abbaus durch die Amylose aus Aspergillus oryzae nimmt mit zunehmendem Grad der Äthoxylierung rasch ab. Das Zweieinhalbacetat der Oxyäthylamylose ist in Aceton sowie in Pyridin löslich.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

b) Synthetische Makromoleküle

Keane, J. J., F. H. Norris und R. S. Stein-Amherst, Mass., **Light Scattering from Oriented Polyethylene Films** (Lichtstreuung von orientierten Polyäthylenfilmen). (J. Polymer Sci. **20**, 209–211, 1956.) ($2^1/_4$ S.)

Gespannte Polyäthylenfilme besitzen keine zylindrische Symmetrie der Streuungsintensität um die Achse des einfallenden Strahls. Dies wird am Beispiel des Alathon-2-Polyäthylens gezeigt. Für dieses Verhalten ist der Orientierungswinkel abhängig, den die Teilchen mit der Achse des einfallenden Strahles annehmen. Die Abnahme der Absolutstreuung bei der Orientierung gegenüber der ungeordneten Probe wird auf die Abnahme im Quadratmittelwert der Brechungsindexschwankung zurückgeführt.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Gregor, H. P., D. B. Gold und G. K. Hoeschele-Brooklyn, **A New Synthetic Polyampholyte-Poly-N-ethyleneglycine. Synthesis, Potentiometry, Titration, Viscosity and Electrophoretic Mobility** (Ein neues synthetisches Polyampholyt-Poly-N-Äthylenglycin. Synthese, Potentiometrie, Titration und elektrophoretische Beweglichkeit). (J. Amer. Chem. Soc. **77**, 4743, 1955.) ($2^1/_8$ S.)

Beschreibung von Herstellung und Charakterisierung des Poly-N-Äthylenglycins. Dieser Polyampholyt ist stark polar, was sich aus seiner beträchtlichen Löslichkeit in wäßrigen Salzlösungen über die ganze p_H-Skala unter Einfluß des isoelektrischen Punktes hinweg ergibt. Durch drei verschiedene Analysenmethoden, nämlich Titration, Viskositätsmessung und Bestimmung der elektrophoretischen Beweglichkeit ließ sich der isoelektrische Punkt in dem engen Bereich zwischen $p_H = 2{,}7$ und 2,9 ermitteln.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Kuroiwa, T.-Osaka, **Non-Newtonian Viscosity of Dilute High Polymer Solutions. I. Apparatus for Determining Shear Dependence of Viscosity over a Wide Range of Shear Rates and Measurements on Polystyrene Solutions in Toluene** (Nichtnewtonsche Viskosität von verdünnten Polymerlösungen. I. Ein Apparat zur Bestimmung der Schubabhängigkeit der Viskosität über einen weiten Bereich der Schubgeschwindigkeiten und Messungen an Polystyrollösungen in Toluol.) (Bull. Chem. Soc. Japan **29**, 164, 1956.) ($5^1/_2$ S.)

Es wird ein Apparat beschrieben, mit welchem die Schubabhängigkeit der Viskosität besonders im Bereich geringer Scherkräfte untersucht werden kann. Die Ergebnisse zeigen, daß die Schubabhängigkeit der Viskosität solcher Lösungen bei geringen Scherdrücken verschwindet. Der Einfluß der Schergeschwindigkeit q auf die Grenzzahl der Viskosität kann durch eine ebene Funktion von q beschrieben werden. Die scheinbare Huggins Konstante k' hängt streng von der Scherbeanspruchung $\tau = (\tau = \eta \cdot q)$ ab, im Gegensatz zur geringen Änderung der wahren Huggins Konstante k' mit q.

J. Rasper (Frankfurt a. M.)

Mann, J. u. H. J. Marrinan-Manchester, **The Reaction Between Cellulose and Heavy Water. Part 1. A Qualitative Study by Infra-Red Spectroscopy** (Die Umsetzung von Cellulose mit schwerem Wasser. Teil I. Eine qualitative Untersuchung mittels Infrarotspektroskopie). (Trans. Far. Soc., **52**, 481, 1956.) ($6^1/_3$ S.)

Während die Deuterierung mit gasförmigem D_2O nur den amorphen Anteil der Zellulose angreift und daher eine Bestimmung des kristallinen Anteils gestattet, wird beim Arbeiten mit flüssigem D_2O auch ein kleiner Teil des kristallinen Anteils erfaßt; infolge von Änderungen der Zellulosestruktur, die zumindest teilweise als Rekristallisationsvorgänge aufzufassen sind, ist der Rücktausch gegen gewöhnlichen Wasserstoff in diesem Fall sehr schwierig.

Part 2. Measurement of Absolute Accessibility and Crystallinity (Teil II. Messung der absoluten Akzessibilität und Kristallinität). (Trans. Far. Soc. **52**, 487, 1956.) ($5^1/_2$ S.)

Der kristalline Anteil der Zellulose wird in der Weise bestimmt, daß man mit gasförmigem D_2O den amorphen Anteil durch-deuteriert, was infrarotspektroskopisch kontrolliert wird. Eine weitere Kontrolle ergibt sich durch refraktometrische Bestimmung des D_2O-Gehalts in Wasser, mit welchem man die Zellulose nach der Deuterierung zwecks Rücktausch des Deuteriums extrahiert hat. Die Akzessibilität wird bei Viskose zu 83% bzw. bei der zweiten Deuterierung zu 78% gefunden (amorpher Anteil 70%), bei der mit 18%iger NaOH behandelten Zellulose zu 74 bzw. 70% (amorpher Anteil 66%); dagegen beträgt bei Bakterienzellulose die Akzessibilität nur 93% (kristalliner Anteil 30%).

Part 3. A Quantitative Study by Infra-Red Spectroscopy (Teil III. Eine quantitative Untersuchung mittels Infrarotspektroskopie). (Trans. Far. Soc. **52**, 492, 1956.) (5 S.)

Die quantitative Bestimmung des kristallinen Anteils, d. h. des Prozentsatzes der durch Wasserstoffbrücken im Kristallitgitter festgelegten OH-Gruppen (die also nicht deuterierbar sind), ergibt Werte, die zwar in der Reihenfolge, nicht aber dem absoluten Betrage nach mit den von Hermans röntgenographisch ermittelten Zahlen übereinstimmen. Die absoluten Werte sind etwa um ein Drittel kleiner als die Hermansschen. Man findet für verseiftes Zelluloseacetat 25%, für Viskose 26%, für gefällte Zellulose 32%, für mit NaOH behan-

delte Viskose 33,5% und für mercerisierte Bakterienzellulose 33% kristallinen Anteil nach der neuen Methode.

A. Sippel (Freiburg/Br.)

Smets, G. und A. Hertoghe-Louvain, **Branching and Grafting Reactions on Polyvinylbenzoate** Verzweigungsreaktionen und Pfropf-Mischpolymerisation von Vinylbenzoat). (Makromol. Chemie, **17**, 189, 1956.) (12 S.)

Durch die Reaktionsfähigkeit des aromatischen Kernes neigt Vinylbenzoat zur Bildung von verzweigten Polymeren. Die verzweigte Struktur von Polyvinylbenzoat wird durch alkalische Verseifung sowie durch Umesterung bewiesen: das (osmotische) Molekulargewicht des Polyvinylbenzoates wird mit den Molekulargewichten der Reaktionsprodukte, Polyvinylalkohol und Polyvinylacetat, verglichen.

Es werden ferner Pfropf-Mischpolymerisate zwischen Polyvinylbenzoat und Methylmethacrylat bzw. Vinylacetat beschrieben. Die Zusammensetzung dieser Polymerisate wird UR-spektroskopisch bestimmt, während die im Verlauf der Reaktion erfolgende Änderung des Molekulargewichtes osmometrisch ermittelt wird. Es wird gezeigt, daß in Gegenwart von Radikalen ein partieller Abbau des Polyvinylbenzoates erfolgt.

W. Krull (Berlin-Dahlem)

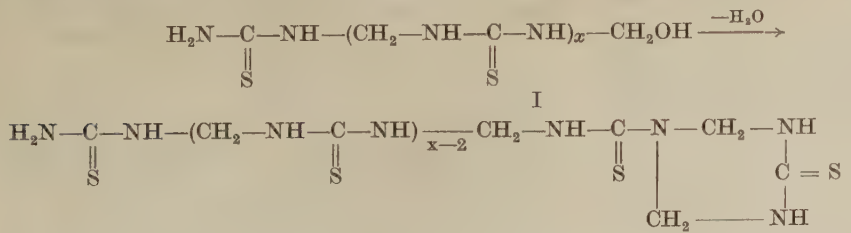
Grassie, N. und E. Vance-Glasgow, **The Polymerization of Methacrylonitrile** (Die Polymerisation von Methacrylnitril). (Trans. Far. Soc., **52**, 727, 1956.) (6¾ S.)

Die Geschwindigkeitskonstanten für die Wachstums-, Abbruch- und Übertragungsreaktionen bei der Methacrylnitrilpolymerisation sind normal, obgleich die Aktivierungsenergien und die Temperaturabhängigkeitsfaktoren etwas höher als normal sind. Da Methacrylnitril ein schlechtes Lösungsmittel für sein Polymeres ist, wlches während der Polymerisation in gequollener Form ausfällt, kann dieser Befund am leichtesten damit erklärt werden, daß die Radikalzentren von den Knäueln der polymeren Kette umschlossen werden. Überraschenderweise zeigt das System keinen starken Geleffekt.

A. Giller (Wiesbaden)

Staudinger, H., H. Krässig und G. Welzel-Freiburg, **Über die Konstitution von Harnstoff- resp. Thioharnstoff-Formaldehyd-Kondensaten II.** (Makromol. Chemie, **20**, 1, 1956.) (18 S.)

In einer früheren Arbeit (Makromol. Chem. **12**, 168, 1954) wurden bei der sauren Kondensation von Thioharnstoff mit Formaldehyd im Molverhältnis 1:1 Reaktionsprodukte der Zusammensetzung $(C_2H_4N_2S)_x$ (II) aufgefunden. Es wurde angenommen, daß II durch Wasserabspaltung aus der Methylolverbindung I entstanden ist und folgender Formel entspricht:



I

II

$x = 3$ bzw. 4

Es wird nun nachgewiesen, daß I bei 125°C im Vakuum quantitativ, bei niedrigeren Temperaturen teilweise in II übergeht. Es findet also keine weitere Kondensation statt. Durch weitere Untersuchungen wurde bestätigt, daß bei der Wasserabspaltung keine Azomethinverbindung entsteht und II den gleichen Kondensationsgrad wie I oder der aus I erhältliche Mythyläther hat. Aus I wird durch Behandeln mit NH_2 bzw. Thioharnstoff der Formaldehyd abgespalten und Trimethylentetrathioharnstoff gebildet.

Die an Thioharnstoff vorgenommenen Untersuchungen wurden auch mit Harnstoff durchgeführt, wobei analoge Ergebnisse erzielt wurden. Der Kondensationsgrad betrug 6—12. Nach der Methode von J. I. de Jong läßt sich der Methylolgruppengehalt von Thioharnstoffkondensaten nicht bestimmen. Mit ihrer Hilfe konnte jedoch für Harnstoffkondensate ein weiterer Beweis erbracht werden, daß sich bei der Wasserabspaltung aus der Methylolverbindung keine Verbindung mit einer endständigen Azomethingruppe bildet.

A. Giller (Wiesbaden)

Chapiro, A.-Paris, **Action des Rayons Gamma sur les Polymères à l'Etat Solide. II. Dégradation du polyméthacrylate de méthyle et de l'acétate de cellulose** (Einwirkung von γ-Strahlen auf Polymere im festen Zustand. II. Abbau von Polymethacrylsäuremethylester und von Zelluloseacetat). (J. Chim. Phys. **53**, 295, 1956.) (10½ S.)

Es wurde die Einwirkung von γ-Strahlen auf Polymethacrylsäuremethylester (Plexiglas) und Zelluloseacetat untersucht. Bei beiden Polymeren nahm der Schmelzpunkt mit zunehmender Strahlungsdosis ab. Im Falle des Polymethacrylsäuremethylesters wurde ein Nacheffekt festgestellt. Dieser war bei bestimmter Dosis um so größer, je kleiner die Intensität der Strahlen war. Die Untersuchung der Verfärbung und des Absorptionsspektrums von Plexiglas zeigte, daß bei der Bestrahlung zwei voneinander unabhängige Vorgänge ablaufen: 1. Die zusammenhängende Absorption im UV verschiebt sich irreversibel in Richtung auf den sichtbaren Bereich. 2. Bei 5050 Å tritt eine Absorptionsbande auf, die bei 20° langsam und bei 80° schnell wieder verschwindet. Durch die Bestrahlung wurden die Plexiglasplatten brüchig und zeigten innere Spannungen.

Die Untersuchungsergebnisse werden diskutiert und diejenigen chemischer Prozesse geprüft, die über den radiochemischen Abbau Aufklärung geben können.

A. Giller (Wiesbaden)

Chapiro, A.-Paris, **Sur le Mécanisme de la Dégradation Radiochimique des Polymères** (Über den Mechanismus des radiochemischen Abbaus von Polymeren). (J. Chim. Phys. **53**, 306, 1956.) (2 S.)

Polymere Stoffe werden durch die Einwirkung von γ-Strahlen abgebaut. Dabei werden Doppelbindungen gebildet und Gase, vorwiegend Wasserstoff und Methan, abgespalten. Für den Fall des radiochemischen Abbaus von Polyisobutylen wird ein Reaktionsmechanismus vorgeschlagen, der die ablaufenden Umsetzungen zu verstehen gestattet.

A. Giller (Wiesbaden)

Henglein, A. und M. Boysen-Köln, **Makromolekulare stabile freie N-Poly-Radikale aus der Reaktion des α, α-Diphenyl-β-pikryl-hydrazyls mit makromolekularen Stoffen unter Einfluß von Gamma-Strahlen.** (Makromol. Chemie, **20**, 83, 1956.) (3 S.)

Nach den Versuchsergebnissen kommt die Zersetzung des Polymeren im wesentlichen durch direkte Einwirkung von Sekundärelektronen auf die Makromoleküle oder durch Energieübertragung von hochangeregten Lösungsmittelmolekülen auf die Makromoleküle zustande.

Bei der Bestrahlung von Polymeren in Gegenwart von α, α-Diphenyl-β-pikryl-hydrazyl lagert sich dieses mit einem der Benzolkerne am α-N-Atom an die intermediär gebildeten Makro-Radikale an. Durch Oxydation dieser Produkte entstehen freie, stabile makromolekulare N-Poly-Radikale.

Die unterschiedlichen Vorgänge beim Abbau durch Gamma-Strahlen und durch Ultraschall werden erörtert.

A. Giller (Wiesbaden)

Zand, R. und R. B. Mesrobian-Brooklyn, **Polymerization of Methacrylonitrile Initiated by Ascaridole and Dihydroascaridole** (Die durch Ascaridol und Dihydroascaridol intiierte Polymerisation von Methacrylsäurenitril). (J. Am. Chem. Soc. **77**, 6523, 1955.) (2 S.)

Es wird bestätigt, daß die Initiierung der Methacrylnitrilpolymerisation durch Ascaridol und Dihydroascaridol über Monoradikale verläuft, obwohl bei der Zersetzung der Ascaridole primär Diradikale gebildet werden. Die Reaktionen, die zur Bildung der Monoradikale führen, werden diskutiert.

A. Giller (Wiesbaden)

6. Experimentelle Methodik

a) Methoden und Geräte

Meier, R. und J. Fletschinger-Freiburg, **Heißchromatographie.** (Angew. Chem. **68**, 373, 1956.) ($2^1/_2$ S.)

Die Chromatographie mit siedenden Lösungsmitteln eignet sich vor allem für schwerlösliche Verbindungen. Eine brauchbare Methode und als Beispiel die Trennung von Anthracen und Anthrachinon in siedendem Toluol werden beschrieben.

J. Rasper (Frankfurt a. M.)

Jovanović, S. Lj. und V. J. Vajgand-Beograd, **Elektroanalytische Schnellbestimmung des Bleis als Bleidioxyd.** (Glasnik hem. društva Beograd **20**, 335, 1955.) (8 S., serbisch mit deutscher Zusammenfassung.)

Es wurden die Bedingungen für die schnellelektrolytische Bestimmung des Bleis als Bleidioxyd an der Platindrahtnetzelektrode gegeben, unter denen nur in Gegenwart von Salpetersäure bedeutend größere Mengen festhaftenden Niederschlags gebildet werden als nach den bisher bekannten Verfahren. In Gegenwart von Perchlorsäure wird die Abscheidung des Bleidioxyds verzögert, so daß man Niederschläge erhält, die fester an der Elektrode haften. Die günstigste Temperatur zum Trocknen des Niederschlags liegt im Intervall von 220–260°, wobei der Umrechnungsfaktor von der Niederschlagsmenge abhängig ist. Beim Trocknen bei 120° ist der Faktor von der Menge des Niederschlags unabhängig und beträgt 0,8614. Die Methode wurde auch in Gegenwart von Salpeter- und Schwefelsäure (Umrechnungsfaktor 0,856), sowie in Anwesenheit von verschiedenen anderen Elementen und Verbindungen geprüft.

E. Matijević (Zagreb)

Stefanović, Gj., T. Janjić und R. Crnojević-Beograd, **Eine neue Methode der Trennung einiger Gruppen von Kationen mittels der Papierchromatographie.** (Glasnik hem. društva Beograd **20**, 343, 1955.) (6 S., serbisch mit englischer Zusammenfassung.)

Neue Vorschriften für die Trennung des Fe^{3+}, Al^{3+} und Cr^{3+}, sowie des As^{3+}, Sb^{3+} und Sn^{2+} mittels der Papierchromatographie werden angegeben. Im ersteren Falle (Fe, Al, Cr) diente als Lösungsmittel ein Gemisch bestehend aus 4 g NH_4CNS aufgelöst in 20 ml 2 N Salzsäure, 20 ml Methanol und 60 ml n-Propanol. Trennungszeit: 21 Stunden; R_f-Werte: Fe^{3+} 0,97, Al^{3+} 0,74 und Cr^{3+} 0,63. Im zweiten Falle (As, Sb, Sn) bestand das Lösungsmittel aus 4 g Weinsäure gelöst in 20 ml Wasser, wozu 20 ml n-Buthanol zugesetzt wurde. Trennungszeit: 21 Stunden; R_f-Werte: As^{3+} 0,61, Sb^{3+} 0,39 und Sn^{3+} 0,75. Die Trennung wurde in einem Glaszylinder, in dem die Atmosphäre mit dem Lösungsmitteldampf gesättigt war, an Whatman Papier Nr. 1 mittels aufsteigender Chromatographie durchgeführt. Sie soll weit besser und schärfer als mit anderen im Schrifttum beschriebenen Methoden gelingen.

E. Matijević (Zagreb)

Stefanović, Gj. und T. Janjić-Beograd, **Eine neue Trennungsmethode des Magnesiums, Calziums, Strontiums und Bariums mittels der Papierchromatographie. I.** (Glasnik hem. društva Beograd **20**, 569, 1955.) (7 S., serbisch mit englischer Zusammenfassung.)

Es wurden experimentelle Bedingungen festgelegt, unter denen eine Trennung der Erdalkalimetalle (Mg, Ca, Sr, Ba) mittels der aufsteigenden Papierchromatographie erfolgreich ausgeführt werden kann. Als Unterlage diente das gewöhnliche oder mit KCl (bzw. NaCl, KBr, NH_4Ac oder $NaNO_3$) imprägnierte Whatman Nr. 2 Papier, und als Lösungsmittel wurden Äthanol-Wasser-Gemische verwendet. Die Chromatogramme ließen sich in Pyrogallollösung (1–2 ml konz. Ammoniak + 10 ml Äthanol + 0,3 g Pyrogallol) entwickeln. Die R_f-Werte für verschiedene Versuchsbedingungen sind graphisch dargestellt.

E. Matijević (Zagreb)

b) Analyse

Tuzson, J.-Budapest, **Papierchromatographische Trennung der Solanum-Alkaloidglykone.** (Naturwiss. **43**, 198, 1956.) ($^5/_8$ S.)

Nach Auftragen der Substanz Imprägnierung des Papiers mit Formamid-Acetongemisch 3 : 7 oder 4 : 6, als bewegliche Phase die formamidgesättigte Benzol-Chloroformmischung 1 : 2 oder

3 : 5 oder Toluol-Chloroformmischung 1 : 6, Entwicklung absteigend bei 17°, Sichtbarmachung durch 25% chloroformige Antimon-Trichloridlösung. In andern Fällen Trennung mit zweiphasiger Mischung von Cyclohexan/n-Butol/Eisessig/Wasser 40 : 2 : 20 : 10 oder durch Toluol/Eisessig/n-Butol/Wasser 30 : 5 : 0,5 : 10.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Berkeš-Tomašević, P. und M. Kalpakdjijan-Skoplje, **Die Elektrophorese und die Chromatographie einiger Alkaloide.** (Glasnik hem. društva Beograd **20**, 523, 1955.) (6 S., serbisch mit englischer Zusammenfassung.)

Verschiedene Alkaloide (Morphin, Codein, Papaverin, Narcotin, Strychnin und Atropin) wurden elektrophoretisch am Papier zwischen Glasplatten, unter Anwendung des Michaelisschen Puffers im Gebiete von p_H 3–8,9, getrennt. In diesem Gebiete wurde auch die apparente Beweglichkeit der oben erwähnten Alkaloide bestimmt. Wenn die elektrophoretische mit der chromatographischen Methode kombiniert wird, können verschiedene Opium-Alkaloide gut getrennt werden, was mit nur einer der erwähnten Methoden nicht möglich ist.

E. Matijević (Zagreb)

7. Kunststoffe und Kautschuk

a) Polyplaste

Bethea, S. R. und J. H. Karchmer-Baytown, **Propylene Polymerization in Packed Reactor. Liquid Phosphoric Acid Catalyst** (Die Propylenpolymerisation in einer mit Füllkörpern gefüllten Umwandlungsanlage. Flüssige Phosphorsäure als Katalysator). (Ind. Eng. Chem., **48**, 370, 1956.) (8 S.)

Propylen läßt sich durch flüssige Phosphorsäure polymerisieren. Es wird eine Apparatur beschrieben, in der eine C_3-Fraktion, die 58 Mol% Propylen enthält, im Gemisch mit Phosphorsäure in einer mit Füllkörpern gefüllten Umwandlungsanlage abwärts fließt. Dabei wird das Olefin bis zu 99% in Motorbenzin umgewandelt.

Für 92, 98, 103 und 109%ige Säure ergeben sich Geschwindigkeitskonstanten von 3, 10, 19 und 30 (1/Std.). Die Reaktion hat einen relativ niedrigen Temperaturkoeffizienten. Für den 98 und den 109%igen Katalysator beträgt die mittlere Aktivierungsenergie etwa 5000 cal pro Mol. Das Molekulargewicht des Polymeren nimmt mit zunehmender Säurekonzentration zu, während sich die Oktanzahl der anfallenden Benzinfraktion umgekehrt verhält. Die Korrosionsprobleme, die sich bei der Apparatur ergeben, werden erörtert.

A. Giller (Wiesbaden)

8. Textilien und Faserstoffe

a) Natürliche Faserstoffe

Illingworth, J. W. und W. F. Kilby-Birmingham, **The Reversible Effect of Temperature on the Mechanical Properties of Tire Yarns and Cords** (Der reversible Einfluß der Temperatur auf die mechanischen Eigenschaften von Reifengarn und -cord). (Text. Res. J. 243, 1956). (12 S.)

Reißfestigkeit und Dehnung (sowie Zerreißarbeit und der Quotient aus Reißfestigkeit und Bruchdehnung) werden in einer Zerreißapparatur gemessen, bei welcher das ganze Garn samt den beiden Klemmbacken in einer Heizkammer sich befindet. Während die Bruchdehnung der verseiften Acetatstreckkunstseide sehr temperaturbeständig ist, nimmt die zugehörige Reißfestigkeit sowie Zerreißarbeit besonders stark mit steigender Temperatur ab. Die Reißfestigkeit erweist sich (außer bei Polyäthylenterephthalatgarn bei niedrigen Temperaturen) als linear abhängig von der reziproken absoluten Temperatur. Während das Produkt aus Reißfestigkeit und Bruchdehnung bei Viskosereyongarnen und -cords weitgehend temperaturunabhängig ist, nimmt es bei Baumwolle und Fortisan mit steigender Temperatur ab. Zusammenhänge mit den molekulartheoretischen Vorstellungen von Mark, Kauzmann und Eyring über den Reißvorgang werden besprochen.

A. Sippel (Freiburg/Br.)

Nelson, M. L., L. Segal, T. Mares und J. J. Creely-New Orleans, La., **Methanolysis and Hydrolysis of Cotton Cellulose. III.** (Methanolyse und Hydrolyse von Baumwollzellulose. III.) (J. Polymer Sci. **20**, 29–36, 1956.) (8 S.)

Durch Behandlung mit wasserfreiem Äthylamin wurde ein Baumwollgarn weitgehend in den amorphen Zustand überführt, anschließend wurde es entweder mit wäßriger oder mit methylalkoholischer Salzsäure behandelt, wobei die Nivellierungspolymerisationsgrade (leveling-off degrees of polymerisation) sich in beiden Fällen im Gegensatz zu anderen Autoren nicht unterschieden. Es wird hieraus der Schluß gezogen, daß aus den anders lautenden Literaturangaben keine Schlüsse bezüglich der Rekristallisationsvorgänge gezogen werden dürfen. Die an den Hydrolyserückständen durchgeführten Röntgenstrahlenuntersuchungen werden zu einer Hypothese über den Übergang von Zellulose III in Zellulose I benutzt.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Burley, R. W.-Pretoria, **The Estimation of Sulfhydryl Groups in Wool by Means of 1-(4-Chloromercuriphenylazo)-Naphthol-2. Part 1. Experiments on Intact Fibers. Part 2. Experiments on Supercontracted and Pulverized Fibers** (Die Bestimmung der SH-Gruppen in Wolle mittels 1-(4-Chlormercuriphenylazo)-β-Naphthol. Teil 1: Versuch an unbehandelten Fasern. Teil 2: Versuche an superkontraktierten und pulverisierten Fasern). (Text. Res. J. **1956**.)

Es wird geprüft, wie weit Wassergehalt und p_H die Brauchbarkeit des obigen Reagenzes für den SH-Gruppen-Nachweis, welches in Formamid gelöst ist, beeinträchtigen, wobei insbesondere Löslichkeit und Eindringtiefe in der Wollfaser untersucht werden. Es sind reproduzierbare Messungen des SH-Gruppengehaltes möglich, und zwar kann sowohl superkontrahierte wie pulverisierte Wolle benutzt werden, wobei die letztgenannte Form vorzuziehen ist.

A. Sippel (Freiburg/Br.)

Martin, R. A. u. E. Pacsu-Princetown, N. J., **Cellulose Studies. Part XXI: The Rate of Degradation of Cellulosic Materials to the Oligosaccharide Stage in Phosphoric Acid Solution** (Zellulose-Studien. Teil XXI. Die Geschwindigkeit des Abbaus von in Phosphorsäure gelösten Zellulosematerialien bis zur Oligosaccharidstufe). (Text. Res. J. **26**, 192, 1956.) (12½ S.)

Der hydrolytische Abbau von nativer und von regenerierter Hydrozellulose sowie von Viskose

wird außerordentlich lange Zeit (40 Tage und mehr) in Phosphorsäurelösung untersucht. Das von anderen Autoren gefundene Absinken der anfänglichen Geschwindigkeitskonstanten wird bestätigt, jedoch wird gezeigt, daß die Geschwindigkeitskonstante, nachdem sie ein Minimum durchlaufen hat, schließlich wieder auf einen Wert ansteigt, der etwa sechzehnmal höher als der Minimumswert ist und dem hydrolytischen Zerfall der Cellobiose entspricht. Die Verfasser treten dafür ein, daß ihre Befunde nur durch eine dreidimensionale micellartige Stuktur der Zellulose zu deuten seien.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

b) Synthetische Faserstoffe

Cates, D. M. und H. J. White-Princeton, N.J., **Preparation and Properties of Fibers Containing Mixed Polymers. I. Polyacrylonitrile-Cellulose Acetate Fibers** (Herstellung und Eigenschaften von Fasern aus Mischungen von Polymeren. I. Fasern aus Polyakrylnitril und Zelluloseacetat.) (J. Polymer Sci. **20**, 155–180, 1956.) (16 S.)

Nach einem Überblick über die Literatur betreffend Phasentrennung ternärer Systeme, bestehend aus 2 Hochpolymeren und einem Lösungsmittel, werden eigene Versuche mit dem System Polyakrylnitril-Zelluloseacetat-Dimethylformamid beschrieben. Während bei verdünnten Lösungen stets eine (mit zunehmender Verdünnung stärker werdende) Trennung eintritt, sind konzentrierte Mischungslösungen mindestens über Wochen beständig (wobei vielleicht infolge der sehr hohen Viskositäten die Entmischungszeiten unbeobachtbar lang sind), so daß Spinnlösungen herstellbar sind. Die erzeugten Mischfasern sind bei hohen Zelluloseazetatgehalten weniger verstreckbar. Röntgenogramme zeigen, daß die Anwesenheit von Polyakrylnitrilmolekülen eine bessere Orientierung der Zelluloseacetatmoleküle begünstigt, sprechen aber nicht für eine gute Homogenität der Mischungen. Unter dem Lichtmikroskop wird bei der Verstreckung von Mischfasern Trübwerden beobachtet. Durch Extrahieren mit Aceton läßt sich der Zelluloseacetatanteil restlos aus den Mischfasern entfernen. Die Dichtebestimmung (mittels Isooktan) ergibt für unverstreckte Fasern Additivität der Molvolumen, während bei verstreckten das gemessene Volum das berechnete übertrifft. Die Farbstoffaufnahme wird durch den Zelluloseacetatanteil verbessert. Es werden die mechanischen und elektrischen Eigenschaften sowie das Verhalten gegen organische Flüssigkeiten beschrieben. Durch eine Behandlung mit Chloroform und scharfe Trocknung kann in bestimmten Fällen die Opazität beseitigt werden sowie die Faseroberfläche wellig gemacht werden.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Cates, D. M. und H. J. White-Princeton, N.J., **Preparation and Properties of Fibers Containing Mixed Polymers. II. Polyacrylonitrile-Cellulose Fibers** (Herstellung und Eigenschaften von Fasern aus Mischungen von Polymeren. II. Fasern aus Polyakrylnitril und Zellulose). (J. Polymer Sci. **20**, 181–195, 1956.) (14¼ S.)

Diese Mischfasern wurden durch Hydrolyse der aus Polyakrylnitril und Zelluloseacetat gewonnenen Fasern hergestellt. (Siehe vorstehendes Referat.) Es wurden analoge Untersuchungen angestellt, ferner auch das Wasseraufnahmevermögen untersucht. Es werden im wesentlichen analoge Resultate erhalten, die wiederum für eine Entmischung in kleineren Bereichen sowie für das Auftreten von Hohlräumen als Folge der Verstreckung sprechen.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Price, S. J. W., A. D. McIntyre, J. P. Pattison u. B. A. Dunell-Vancouver, **Stress-Relaxation and Vibrational Properties of Some Fibrous Polymers at Various Conditions of Temperature and Relative Humidity** (Spannungs-Relaxation und Verhalten bei periodischer Vibration einiger faserbildender Polymerer bei verschiedenartigen Temperatur- und Feuchtigkeitsbedingungen). (Text. Res. J. **26**, 276, 1956.) (8 S.)

Bei Fäden (Monofils) aus Viskose, Nylon und Polyäthylen werden bei verschiedenen Temperaturen und relativen Luftfeuchtigkeiten Messungen des Elastizitätsmoduls, der inneren Reibung und der Abklingungsgeschwindigkeit von Spannungen vorgenommen, die 0.02 Sekunden nach Anlegung der Spannung beginnen. In die Vibrationsversuche wurden auch Acetat-Fäden einbezogen. Das Produkt aus dynamischer Viskosität und Frequenz erweist sich bei konstanter relativer Luftfeuchtigkeit als konstant, nimmt aber linear mit steigender relativer Luftfeuchtigkeit zu, während die Spannungsrelaxation etwa hyperbolisch mit steigender relativer Luftfeuchtigkeit abnimmt.

A. Sippel (Freiburg/Br.)

Scott, R. G. u. A. W. Ferguson-Wilmington, **The Application of Electron Microscopy to Synthetic Fibers** (Die Anwendung des Elektronenmikroskops bei synthetischen Fasern). (Text. Res. J. **26**, 284, 1956.) (12½ S.)

Es wird ein Überblick über die Anwendungsmöglichkeiten des Elektronenmikroskops bei der Untersuchung synthetischer Fasern gegeben und eine neue Technik beschrieben. Diese besteht darin, dünne Schichten des zu untersuchenden Objekts in der Weise herzustellen, daß ein Teil des Materials (die Oberfläche) durch Einwirkung von Chemikalien oder von ionisierender Strahlung unlöslich gemacht wird, woraufhin man das übrige Material mittels üblicher Lösungsmittel entfernt. Beispielsweise wird auf einer Polyacrylnitrilfaser durch Einwirkung heißer Natronlauge eine unlösliche Oberflächenpartie erzeugt, woraufhin der Rest der Faser mittels heißen Dimethylformamids entfernt wird. Bei Zelluloseacetatfasern wird gezeigt, daß sich Fasermantel und Faserkern unterscheiden läßt. Es werden Aufnahmen von Fasern gezeigt, die durch Verspinnung gelöster Mischungen von Polymeren hergestellt worden sind, die eine mehr oder weniger starke Entmischungstendenz aufweisen.

A. Sippel (Freiburg/Br.)

c) Textilveredlung

Weltzien, W. und G. Hauschild-Krefeld, **Über Silikone und ihre Anwendung in der Textilveredlung. 5. Mitt.** (Melliand Text. Ber. **37**, 695, 1956.) (7½ S.)

Zwei Silikonprodukte werden in ihrer Eigenschaft als Hydrophobierungsmittel (besonders in Kombination mit einer Knitterechtausrüstung) mit einer tonerdehaltigen Paraffinemulsion verglichen, wobei Baumwoll-, Acetat- und Perlongewebe benutzt wurden und wobei sich ergab, daß, im ganzen genommen, bei der Kombination Knitterechtausrüstung/Hydrophobierung der Hydrophobierungseffekt bei den Silikonen nicht besser als bei den

Paraffinpräparaten war. Bei Baumwollgeweben erwies sich das Paraffinpräparat den Silikonen überlegen, während bei Acetat- und Perlongeweben die Silikonimprägnierung eine stärkere Erniedrigung des Wasseraufnahmevermögens erzielte. Die Silikonausrüstungen zeigen eine ausgeprägte Beständigkeit gegenüber Lösungsmittelreinigung. Die textilmechanischen Eigenschaften der ausgerüsteten Gewebe wurden verglichen. (Vgl. das Referat über den Forschungsbericht Nr. 161 des Wirtschafts- und Verkehrsministeriums Nordrhein-Westfalen in dieser Zeitschrift.)

A. Sippel (Freiburg/Br.)

Cooke, T. F. u. P. B. Roth-Bound Brook, N. J., **Finishing of Synthetic Fabrics** (Ausrüstung synthetischer Gewebe). (Text. Res. J. **26**, 229, 1956). (14 S.)

Es werden 10 Eigenschaften aufgezählt, die bei Geweben aus Zellulosefasern, Wolle und Acetat durch die Ausrüstung verbessert werden können: Knitterechtheit, Wasserabweisung, Beständigkeit gegen Anschmutzung und Fleckenbildung, Unbrennbarkeit, „Griff", Maßhaltigkeit, Gebrauchstüchtigkeit, Waschechtheit der Färbungen und Kräuselbeständigkeit. Es wird die Wirkung der Ausrüstung mit Harzen, Antistaticis, thermischer und mechanischer Behandlungen bei Fasern aus Zellulose, Wolle, bei Polyamid-, Polyester- und Polyakrylfasern besprochen, wobei besonders die Einflüsse auf die Anschmutzung, der sog. Pilling-Effekt und die Schiebfestigkeit behandelt und die noch offenen Wünsche aufgezählt werden.

A. Sippel (Freiburg/Br.)

14. Keramik, Ton, Zement, Glas, anorganische Farbstoffe

Travinski, H.-Wiesbaden, **Die Bedeutung rotierender Strömungen für die modernen Verfahren zur Kaolinschlämmung.** (Silikattechnik **7**, 97, 1956.) ($7^1/_3$ S.)

Verf. gibt einen Überblick über moderne Verfahren der Kaolinschlämmung, insbesondere der mittels Hydrozyklonen. Die Schlämmung von Kaolin kann nach den heutigen Erfahrungen von der Schwerterwäsche an bis zu feinstem Streichkaolin mit Zentrifugalabscheidern durchgeführt werden. Die Kaolinmilch wird in Hydrozyklonen verschiedener Größe auf die Gütewerte keramischer Kaoline geschlämmt und dann durch Kleinstzyklone oder Tellerdüsenschleudern bis zu Streichkaolin verfeinert, schließlich in hochtourigen Separatoren noch eingedickt.

E. Gruner (Mettlach/Saar)

Halen, V.-Prag, **Bestimmung der Porigkeit von Emails.** (Silikattechnik **7**, 150, 1956.) ($2^1/_2$ S.)

Es wird ein Verfahren zur Bestimmung der Porigkeit von Emailüberzügen beschrieben, das auf einer Weiterentwicklung der Funkenmethode beruht. Die in bestimmter Entfernung über ein auf der Prüffläche befestigtes Kreidepapier bewegte Spitze eines Funkensammlers erzeugt nach dem Einschalten des Funkengerätes Durchschlaglöcher im Kreidepapier, deren Größe bei Einhaltung bestimmter Bedingungen proportional den Ausmaßen der Porenöffnungen ist. Dabei wird jedoch nur die Oberfläche der Porenöffnungen registriert, nicht aber deren Rauminhalt.

E. Gruner (Mettlach/Saar)

Lommatsch, A.-Freiberg (Sachsen), **Untersuchung von Zement mit der Differentialthermoanalyse im Hinblick auf Abbinden und Erhärtung.** (Silikattechnik **7**, 188, 1956.) (2 S.)

Die DTA-Untersuchungen an abbindendem und erhärtendem Portland-Zement zeigen, daß die thermischen Effekte bei etwa 250 und 550° mit dem Altern des angemachten Zementes immer kleiner werden und schon nach 28 Tagen, besonders aber nach $^1/_2$ bis 1 Jahr nicht mehr auftreten.

E. Gruner (Mettlach/Saar)

16. Schmiermittel und Brennstoffe

Faurote, P. D., C. M. Henderson, C. M. Murphy, J. G. O'Rear und H. Ravner-Washington, **Partially Fluorinated Esters and Ethers as Temperature-Stable Liquids** (Teilweise fluorierte Ester und Äther als temperaturbeständige Flüssigkeiten). (Ind. Eng. Chem. **48**, 445, 1956) (10 S.)

Aus aliphatischen Säuren und Fluoralkoholen der allgemeinen Formeln $H(CF_2)_nCH_2OH$ und $F(CF_2)_n\,CH_2OH$ entstehen durch direkte Veresterung in 90%iger Ausbeute Ester, die bei hohen Temperaturen beständig sind. Sie besitzen eine größere hydrolytische Stabilität als die isomeren Ester aus den korrespondierenden Fluorkarbonsäuren und aliphatischen Alkoholen. Teilweise fluorierte Äther werden nach einer neuen Methode hergestellt.

A. Giller (Wiesbaden)

17. Anstriche, Lacke, Harze, Wachse

Tess, R. W. u. H. Dannenberg-Emeryville, **Glyceride Oils for Surface Coatings Treatment with Di-tert-Butyl Peroxide** (Glyceride Öle in Oberflächenüberzügen. Behandlung mit Di-tert.-Butylperoxyd). (Ind. Eng. Chem. **48**, 339, 1956.) (6 S.)

Di-tert.-Butylperoxyd, wegen großer Beständigkeit, hohem Zersetzungsdruck und großer Wirksamkeit ein guter Polymerisationskatalysator, erweist sich als sehr brauchbare Substanz zur Verbesserung der Eigenschaften von ungesättigten, glyceriden Ölen in ihrer Anwendung als Oberflächenüberzüge. Bei der Behandlung von Sardinen-, Herings-, Leinen- und Sojabohnenöl mit diesem Peroxyd nehmen Viskosität, Molekulargewicht und Brechungsindex zu, wie dies auch bei der Hitzepolymerisation erfolgt, jedoch zeichnen sich die peroxydisch polymerisierten Öle durch höhere Jodzahl, blassere Farbe, geringere Viskosität und geringere Säurezahl aus. Diese vorteilhaften Eigenschaften variieren aber je nach Natur des Öles, der Peroxydmenge und der Behandlungsdauer.

J. Rasper (Frankfurt a. M.)

18. Netz-, Wasch- und Reinigungsmittel

Leenertz, L. O., J. F. Pietz und J. Elliot-South Gate, Cal., **Soil Removal by Dishwashing Agents** (Schmutzentfernung durch Geschirrwaschmittel). (J. Am. Oil Chem. Soc. **33**, 119, 1956.) (4S.)

Eine Methode zur Prüfung von Geschirrspülmitteln wird angegeben. Platten aus Glas, Porzellan oder Metall werden mit einer künstlichen Anschmutzung, die als Modell für Speisereste dient, versehen und mit einer im einzelnen beschriebenen Vorrichtung in der Reinigungsmittellösung bewegt.

Der zurückbleibende Schmutz wird aus der Lichtdurchlässigkeit bzw. -reflexion bestimmt.

H. Lange (Düsseldorf)

Becher, P.-Jersey City, **The Measurement of Lime-Soap Dispersion** (Die Messung der Kalkseifendispergierung). (J. Am. Oil Chem. Soc. **33**, 113, 1956.) (3 S.)

Im Gegensatz zu den anderweitig bekannten Methoden wird bei dem hier beschriebenen Verfahren das Kalkseifendispergiervermögen an der im Einzelfall gegebenen Kombination von Seife und Dispergiermittel gemessen. Der nach Zugabe von hartem Wasser zu einer Lösung der Kombination undispergiert gebliebene Anteil wird nach Abfiltrieren durch Titration der Seife im Filtrat bestimmt. Mit Hilfe einiger Versuche wird demonstriert, daß bei anionaktiven Mitteln die Dispergierwirkung bei zunehmender Konzentration in eine koagulierende Wirkung umschlagen kann. Einige weitere Beispiele zeigen den Einfluß der Art der Seife und des Dispergiermittels auf die Kalkseifendispergierung.

H. Lange (Düsseldorf)

Jenkins, J. W.-Jersey City, **Determination of Soaps by Ion Exchange Resins** (Bestimmung von Seifen mittels Ionen-Austauscherharzen). (J. Amer. Oil Chem. Soc. **33**, 225, 1956.) ($1^1/_4$ S.)

Die zur Analyse von Seifen übliche Überführung in die freien Fettsäuren wird hier durch Adsorption an sauer regenerierten Ionen-Austauscherharzen vorgenommen und liefert Ergebnisse, die mit den durch Extraktion und Titration erhaltenen sehr gut übereinstimmen.

J. Rasper (Frankfurt a. M.)

19. Industrielle Verfahrenstechnik

Batel, W.-Aachen, **Einige Eigenschaften feuchter Haufwerke.** (Chem. Ing. Tech. **28**, 195, 1956.) (6 S.)

Zwischen den feuchten Körnern in einem Haufwerk wirken kapillare Haftkräfte, die zwar für die Herstellung von Granulaten bedeutsam sind, jedoch Trenn- und Mischprozesse erschweren und das Fließvermögen herabsetzen.

J. Rasper (Frankfurt a. M.)

Cooke, S. R. B. u. E. L. Talbot-Mineapolis, **Fluorchemical Collectors in Flotation.** (Mining. Eng. **7**, 1149, 1955.) (4 S.)

Fluorierte Karbonsäuren und Derivate erweisen sich als stärker oberflächenaktive Analoga dieser, wahrscheinlich wegen der endständigen CF_3-Gruppe. In der vorliegenden Untersuchung wurden solche daher auf ihre Eignung als Kollektoren für die Flotation im Vergleich zu jener getestet; als sulfidisches Erz wurde Pyrit, als nichtsulfidisches Hämatit verwendet, dessen meist erforderliche Trennung vom Quarz seit je eine schwierige Aufgabe für die Flotation darstellt. – Experimentelle Einzelheiten seien hier übergangen. Die Ergebnisse sind nicht in jeder Form sehr überzeugend. Bezüglich der Flotation von Hämatit kann nur gesagt werden, daß die C_9- und C_{11}-perfluorocarbonsäuren, stärkere Säuren als ihre Analoga der Grundform, nur bei ziemlich niedrigem p_H anwendbar sind und dann etwas besser wirken als jene. (Perfluorsulfonsäure zeigt bei sehr niederen Konzentrationen einen mäßigen Erfolg.) Dagegen erwies sich Perfluorooctansäure-(pyridiniumaethyl)-amid-chlorid als ein recht guter Kollektor für Quarz bei $p_H \geqq 5$ gegen Hämatit. – Versuche mit fluoriertem Äthylxanthat und Butylxanthat zeigten, daß diese nur in frischer, nicht gealterter Lösung bei niederem p_H (< 5 und < 3) selektive Kollektoren für Pyrit bei recht langsamer, doch beständiger Schaumbildung (pine-Öl als Schäumer!) abgeben.

H. Seifert (Münster i. W.)

Ivković, V. und V. Petronić-Beograd, **Die Klärung der Laugen, die durch das Auslaugen der Antimonerze mittels Natriumsulfid erhalten werden.** (Glasnik hem. društva Beograd **20**, 397, 1955.) (8 S., serbisch mit englischer Zusammenfassung.)

Die Farbe der Laugen, die beim Auslaugen der Antimonerze mit Natriumsulfid erhalten werden, ist sehr verschieden (gelb bis schwarz) und hängt von der Anwesenheit des kolloiden Eisensulfids ab. Die Farbe ist dunkler, wenn verdünntere Natriumsulfid-Lösungen zur Auslaugung verwendet werden. Die Klärung durch das Absetzen ist sehr langsam und dauert mehr als 40 Tage, kann aber durch Zusatz von Magnesiumchlorid weitgehend beschleunigt werden (Dauer insgesamt 15 min), wobei der Inhalt des Antimons unverändert bleibt, während der Eisengehalt aufs niedrigste herabgesetzt wird.

E. Matijević (Zagreb)

20. Sonstiges

Branica, M., E. Bona, N. Šimunović und B. Težak-Zagreb, **Extraction of Inorganic Ions with Organic Solvents. I. Continuous Extraction of Uranyl Nitrate with Tetryhydrosylvane and Tetrahydropyrane** (Extraktion anorganischer Ionen mit organischen Lösungsmitteln. I. Kontinuierte Extraktion des Uranylnitrats mit Tetrahydrosylvan und Tetrahydropyran). (Croat. Chem. Acta **28**, 9, 1956.) (4 S.)

Es wurden die Bedingungen zur Extraktion kleiner Mengen von Uran aus sehr verdünnten Lösungen des Uranylnitrats mittels organischer Lösungsmittel untersucht. Es hat sich gezeigt, daß als Extraktionsmittel das Tetrahydrosylvan (THS) und das Tetrahydropyran (THP) dem üblichen Äthylacetat und Diäthyläther weitaus überlegen sind. Besonders günstig auf die Extraktion des Urans mit THS und THP wirkt der Zusatz von Ammoniumnitrat + Salpetersäure in bestimmtem Konzentrationsverhältnis. Der ungünstige Einfluß des Ammoniumsulfats, Ammoniumchlorids und Ammoniumphosphats kann durch Calziumnitrat und Eisen(III)nitrat beseitigt werden. Unter mäßigen Bedingungen erfolgt die quantitative Extraktion des Uranylnitrats (12 μ g bis 120 mg U/12 ml) innerhalb von 70 min. Der Urangehalt in Lösungen wurde polarographisch bestimmt.

E. Matijević (Zagreb)

Für die Schriftleitung verantwortlich: Für Originalarbeiten Prof. Dr. F. H. Müller, Marburg/Lahn und für Referate und Berichte Prof. Dr. Joachim Stauff, Frankfurt/M.
Anzeigenverwaltung: Dr. Karl Niedermeyer, Frankfurt a. M.-West, Georg-Speyer-Straße 76
Verlag von Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt, Holzhofallee 35
Satz und Druck: Ifi-Druck, Werk- und Kunstdruck-GmbH., Mainz

Mitarbeiter-Bedingungen:

Manuskript von **Originalbeiträgen** und **wissenschaftlichen Kurzberichten** sind zu senden an:
Prof. Dr. F. H. Müller, Marburg/Lahn, Calvinstr. 14.
Berichte, Sammelreferate und **Referate** an:
Prof. Dr. J. Stauff, Bad Soden (Taunus), Waldstr. 25a.
Patentberichte an:
Prof. Dr. Dr. J. Reitstötter, München 15, Pettenkoferstr. 21.
Rezensionsexemplare und **sonstige redaktionelle und geschäftliche Mitteilungen** an:
Verlag Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt, Holzhofallee 35.

Der Eingang der Manuskripte wird umgehend bestätigt. Ihr Inhalt muß — außer im Fall der Berichte — unveröffentlicht sein. Die Verantwortung für den Inhalt tragen die Autoren selbst.
Eine Honorierung findet nicht statt, außer bei angeforderten Sammelreferaten und Tagungsberichten.
75 Sonderdrucke erhalten die Autoren frei, weitere Exemplare auf ausdrücklichen Wunsch gegen Berechnung.
Die Manuskripte müssen leserlich und einseitig mit Schreibmaschine abgefaßt sein. In Fällen, bei denen zur Vermeidung langer Korrekturfristen (Übersee) die Korrektur von der Redaktion erledigt werden soll, ist zweckmäßigerweise das Manuskript im Doppel einzusenden. Eine kurze Zusammenfassung ist anzufügen. Abbildungen sind mit Legenden zu versehen und als klischierfähige Zeichnungen einzureichen, in denen die Beschriftung mit weichem Bleistift eingetragen ist. Formeln bitte deutlich schreiben, insbesondere griechische Buchstaben und Indices. Die Zahl der Abbildungen und Tabellen ist auf das unbedingt Notwendige zu beschränken.
Nicht diesen Bedingungen entsprechende Manuskripte werden zurückgesandt.
Für Literaturangaben gelten die üblichen Regeln. Literaturverzeichnis ist am Schluß zusammenzufassen.
Wissenschaftliche Kurzberichte (Umfang bis zu 2 Schreibmaschinenseiten) erscheinen im allgemeinen innerhalb eines Monats.
Der Verlag behält sich das ausschließliche Recht der Vervielfältigung und Verbreitung der in dieser Zeitschrift erscheinenden Originalarbeiten während der gesetzlichen Frist vor. Es ist ferner ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages nicht gestattet, Photokopien, photographische Vervielfältigungen, Mikrofilme u. ä. von der Zeitschrift, von einzelnen Beiträgen, oder von Teilen daraus anzufertigen. Die Kosten für nachträgliche Autorenkorrekturen erreichen häufig ein für den Verlag untragbares Maß. Autorenkorrekturen-Kosten können daher nur bis zu einem Betrag von 10% der gesamten Satzkosten vom Verlag getragen werden. Darüber hinaus entstehende Autorenkorrekturen werden dem Autor in Rechnung gestellt.

Geschäftliche Bedingungen:

Die Kolloid-Zeitschrift erscheint in Heften oder Doppelheften zu 4 bzw. 8 Druckbogen, 3 Hefte bilden einen Band. Preis des Bandes DM 24,—. Jährlich erscheinen 5 Bände. Die Mitglieder der Kolloid-Gesellschaft erhalten die Kolloid-Zeitschrift zum Vorzugspreis mit 20% Ermäßigung. Die Zeitschrift wird automatisch zur Fortsetzung weiter geliefert, sofern nicht vier Wochen vor Schluß des Berechnungszeitraumes eine Abbestellung vorliegt. Die Zeitschrift ist durch alle Buchhandlungen des In- und Auslandes sowie durch den Verlag zu beziehen. — Alle geschäftlichen Mitteilungen werden an den **Verlag Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt, Holzhofallee 35,** Telefon 2966, erbeten. Schriftverkehr betr. Anzeigen ist direkt mit der **Anzeigenverwaltung Dr. Karl Niedermeyer, Frankfurt a. M.-West,** Georg-Speyer-Straße 76, Fernruf 775036 (Postscheckkonto Frankfurt a. M. 19383) zu führen.

Zahlungen für den Verlag Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt, können auf nachstehende Konten geleistet werden:
Postscheckkonto Frankfurt/M. Nr. 95697, Süddeutsche Bank Darmstadt Nr. 46626

Abkürzung des Titels dieser Zeitschrift für Literaturnachweise: Kolloid-Z.

FILED IN STACKS

Soeben erschien:

Einführung in die Mikrowellenphysik

Von Prof. Dr. **G. Klages**
Physikalisches Univ.-Institut Mainz
(Wissenschaftliche Forschungsberichte, Band 64)

XI, 279 Seiten mit 135 Abbildungen. 1956.
Brosch. DM 29,—, Ganzleinen DM 31,—

Aus dem Inhalt:

I. Leitungswellen · II. Hohlrohrwellen · III. Resonanzkreise
IV. Erzeugung und Nachweis · V. Meßgeräte und -methoden
VI. Mikrowellenstrahler · Literatur · Sachregister

Prospekt auf Wunsch

VERLAG VON DR. DIETRICH STEINKOPFF · DARMSTADT

Soeben erschien die langerwartete 5., neubearbeitete und erweiterte Auflage von:

BRUNO LANGE

Kolorimetrische Analyse

Unter Mitarbeit von H. Hirschmüller und K. Menzel.

1956. XXIV, 482 Seiten mit 148 Abb. und 18 Tabellen. Ganzln. DM 29,—

Das Gebiet der Kolorimetrie ist weiter gewachsen; durch verwandte Arbeitsgebiete wie Flammenphotometrie und Chromatographie hat es sich stark erweitert. Dementsprechend wurde die 5. Auflage neu bearbeitet und wesentlich ergänzt. Der Umfang ist von 395 auf 482 Seiten gestiegen, die Anzahl der Abschnitte von 404 auf 433. Besonderer Wert wurde auf die Abbildungen der neuen Geräte gelegt und auf schematische Zeichnungen zur Verdeutlichung der Wirkungsweise.

Prospekt auf Wunsch

VERLAG CHEMIE · GMBH · WEINHEIM/BERGSTR.